Ein Beitrag zur Chemie der Bis-boren-Kobalt-tetraphenyldiphosphinoäthan-Komplexe $(X_2B)_2Co(TP\ddot{A})_2$

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Helwig Schäfer
aus Königsberg

Marburg 1969

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

Ein Beitrag zur Chemie der Bis-boren-Kobalt-tetraphenyldiphosphinoäthan-Komplexe $(X_2B)_2Co(TP\ddot{A})_2$

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Helwig Schäfer
aus Königsberg

Marburg 1969

Fotodruck: Erich Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als Disser=
tation angenommen am : 22. 10. 1969
Tag der mündlichen Prüfung : 5. 11. 1969

Berichterstatter: Professor Dr. H. Nöth
Mitberichterstatter: Professor Dr. K. Dehnicke

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1968 bis August 1969 im Institut für anorganische Chemie der Universität Marburg unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer möchte ich für die Themenstellung, die wertvollen Ratschläge und für die Unterstützung meiner Arbeit herzlich danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534924_0048

INHALT

Zusammenfassung 1

Einleitung 3

Kapitel I

Darstellung von Bis(tetraphenyldiphosphinoäthan)-Kobalt(I)-hydrid und von Bis(tetraphenyldiphosphino)-Kobalt-bis(diphenylboran)

1) Inhaltsübersicht 5

2) Darstellung von Bis(tetraphenyldiphosphinoäthan)-Kobalt(I)-hydrid 5

3) Darstellung von Bis(tetraphenyldiphosphinoäthan)-Kobalt-bis(diphenylboran) 8

a) ^{11}B-Kernresonanzspektren 9

b) Infrarotspektren 12

c) Reaktionsabläufe und Strukturen 20

4) Experimentelles 24

a) Analysenmethoden 24

b) Beschreibung der Versuche 24

5) Literaturverzeichnis 31

Kapitel II

Organylplumbyl-borane

1) Inhaltsübersicht 32

2) Einleitung 32

3) Synthesen 33

4) Chemische Eigenschaften 35

5) Diskussion der Bindungsverhältnisse und Strukturen 37

a) ^{11}B-Kernresonanzspektren 37
b) IR-Spektren 38
c) Strukturen 39
6) Beschreibung der Versuche 42
7) Literaturverzeichnis 47

Kapitel III

IR-Spektren einiger Borylstannane

1) Inhaltsübersicht 48
2) Diskussion der Ergebnisse 48
a) CH-Schwingungen 49
b) CC-Schwingungen 49
c) BC- und BBr-Schwingungen 50
d) SnB- und SnP-Schwingungen 53
3) Experimentelles 54
4) Literaturverzeichnis 55

Kapitel IV

Reaktionen von Bis(tetraphenyldiphosphino-äthan)-Kobalt-dibromid mit Aryl-borhalogeniden und mit Bortribromid

1) Inhaltsübersicht 57
2) Einleitung 57
3) Diskussion des Reaktionsverlaufes 58
4) Interpretation der IR-Spektren 59
5) Reaktionsgleichungen und Strukturen 64
6) Versuchsbeschreibungen 66
7) Literaturverzeichnis 68

Kapitel V

Ligandenaustausch bei Triphenylphosphino-diphenylborhalogeniden

1) Inhaltsübersicht 69
2) Einleitung 69
3) ^{11}B-Kernresonanzspektren 70
4) IR-Spektren 71
5) Diskussion des Reaktionsablaufes 72
6) Beschreibung der Versuche 74
7) Literaturverzeichnis 75

Kapitel VI

IR-Spektren einiger Triphenylphosphin- und Tetraphenylphosphinoäthan-Boran-Addukte sowie einiger Tetraphenyldiphosphinoäthan-Übergangsmetall-Komplexe

1) Inhaltsübersicht 76
2) IR-Spektren von Triphenylphosphin und Tetraphenylphosphinoäthan 76
a) Abhängigkeit der Frequenzen vom Substituenten X 79
b) Schwingungen des PC_3-Gerüstes 80
c) Vergleich der IR-Spektren von PPh_3 und TPÄ ... 80
3) IR-Spektren von Phenylbordibromid, Phenylbordichlorid, Diphenylborbromid und Diphenylborchlorid 82
a) CH- und CC-Schwingungen 84
b) BC-Schwingungen 85

c) B-Halogen-Schwingungen 85
4) IR-Spektren von PPh_3- und TPÄ-Addukten mit BBr_3, $PhBBr_2$, Ph_2BBr, BCl_3, $PhBCl_2$, Ph_2BCl und BH_3 87
a) CC- und CH-Valenz- und Deformations-schwingungen 88
b) Ring- und X-Sens.-Schwingungen 88
c) B-Halogen-Schwingungen 89
d) BC-Schwingungen 98
e) BP-Schwingung 98
f) Vergleich der einzelnen X-Sens.-Schwingungen der TPÄ- und PPh_3-Addukte 99
5) IR-Spektren einiger TPÄ-Komplexe der Übergangsmetalle 102
6) Experimentelles 112
7) Literaturverzeichnis 115

Kapitel VII

Abbildungen einiger IR-Spektren zu Kapitel I - VI 119

Zusammenfassung

Kapitel I

Die Darstellung von $(TP\ddot{A})_2CoH$* wurde verändert und als Zwischenprodukt $(TP\ddot{A})_2CoH \cdot OEt_2$ isoliert. Das resultierende $(TP\ddot{A})_2CoH$ wird bedeutend reiner und reaktiver erhalten. Die Reaktion von diesem $(TP\ddot{A})_2CoH$ mit Ph_2BBr und BBr_3 wurde untersucht. Auf Grund der während der Reaktion unternommenen ^{11}B-NMR-spektroskopischen Messungen und der isolierten Produkte $(TP\ddot{A})_2CoBr_2$, $(TP\ddot{A})_2Co(BPh_2)_2$, $HCo(TP\ddot{A})_2 \cdot BPh_2Br$, $HCo(TP\ddot{A})_2 \cdot BBr_3$, $Br_2Co(TP\ddot{A})_2(BPh_2)$, $(TP\ddot{A})_2Co(BBr_2)Br$, $(TP\ddot{A})_2CoH(BBr_2)$ und $(BBr_2)CoH(TP\ddot{A})_2(BBr_3)$ werden die für die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen verschiedenen Reaktionsgleichungen diskutiert.

Kapitel II

Durch Ligandenaustausch von R_nPbCl_{4-n} (n = 2 und 3) mit $(TP\ddot{A})_2Co(BX_2)_2$ (X = Br und Ph) wurden die Blei-Bor-Verbindungen Me_3PbBPh_2, $Me_2Pb(BPh_2)_2$, $PhPbBPh_2$, $Ph_2Pb(BPh_2)_2$, Me_3PbBBr_2, $Me_2Pb(BBr_2)_2$, $PhPbBBr_2$ und $Ph_2Pb(BBr_2)_2$ erhalten. Außerdem konnten von allen diesen Verbindungen auch noch die TPÄ-Addukte, die 2 Mol TPÄ enthalten, isoliert werden. Bei diesen Verbindungen koordiniert der Phosphor des TPÄ's sowohl mit dem Bor als auch mit dem Blei.

Kapitel III

Die IR-Spektren der aus $(TP\ddot{A})_2Co(BX_2)_2$ (X = Br und Ph) und Me_nSnBr_{4-n} (n = 0 bis 3) erhaltenen Borylstannane des Typs $Me_nSn(BX_2)_{4-n}$ und $Me_nSn(BBr_2)_{4-n} \cdot m$ TPÄ (m = 3 u. 4)

* TPÄ = $(C_6H_5)_2P\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}P(C_6H_5)_2$

wurden aufgenommen und interpretiert. Dabei wurde festgestellt, daß bei der Adduktbildung der Phosphor sowohl mit dem Bor, als auch mit dem Zinn koordiniert.

Kapitel IV

Aus $(TPÄ)_2CoBr_2$ und Arylborhalogeniden bzw. Bortribromid wurden die Verbindungen $(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2\ BBr_3$, $(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2\ PhBBr_2$, $(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2\ Ph_2BBr$ und $(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2\ Ph_2BCl$ dargestellt. Bei allen diesen Verbindungen besteht eine koordinative Bindung zwischen dem am Kobalt gebundenen Bromid und dem Bor, aber es entsteht kein BX_4^--Ion, was aus den IR- und ^{11}B-NMR-Spektren folgt.

Kapitel V

Durch Ligandenaustausch bei den Addukten $Ph_2BX \cdot PPh_3$ und $TPÄ \cdot 2\ Ph_2BX$ (X= Halogen) wurde $Ph_3P \cdot BPh_3$ und $Ph_3P \cdot BX_3$ bzw. $TPÄ \cdot 2\ BPh_3$ und $TPÄ \cdot 2\ BX_3$ erhalten. Der Reaktionsverlauf wurde ^{11}B-NMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei wurde festgestellt, daß die Reaktion bei $Ph_2BBr \cdot PPh_3$ am schnellsten verläuft.

Kapitel VI

Bei der Interpretation der IR-Spektren von PPh_3, TPÄ, sowie von deren Addukten mit Phenylborhalogeniden und Borhalogeniden wurde festgestellt, daß die Lage der B-X-Schwingungen bei vierfach gebundenem Bor bei bedeutend tieferen Frequenzen liegt als bei den sp^2-hybridisierten Borverbindungen: z.B. für die BBr-Valenzschwingung von Ph_2BBr: $\nu(^{10}BBr) = 880\ cm^{-1}$, $\nu(^{11}BBr) = 865\ cm^{-1}$ und für $PPh_3 \cdot Ph_2BBr$: $\nu(BBr) = 672\ cm^{-1}$. Auch verschiebt sich die Lage der yX-Sens. Schwingung der PPh-Gruppe

bis zu 40 cm^{-1} zu höheren Frequenzen bei BPh-koordinierten Verbindungen und bis zu 10 cm^{-1} zu niedrigeren Frequenzen bei B-Halogen Verbindungen. Ähnliche Veränderungen konnten auch bei den untersuchten TPÄ-Komplexen beobachtet werden.

Einleitung

Bei dem Studium von Bor-Metall-Verbindungen zeigte sich, daß der Komplex trans $(TPÄ)_2Co(BX_2)_2$ (X = Br und Ph) sehr gut die BX_2-Gruppe anionisch gegen Halogen austauscht [1-3]. Da die Darstellung dieses Komplexes nicht immer zu reproduzierbaren Ergebnissen führte, wurden die Reaktionsbedingungen variiert und der Reaktionsablauf ^{11}B-NMR-spektroskopisch verfolgt. Um mögliche Nebenprodukte und Nebenreaktionen zu verstehen, wurden mögliche Nebenreaktionen untersucht: zum einen die Reaktion von $(TPÄ)_2CoBr_2$ mit einigen Borhalogeniden und zum anderen der Ligandenaustausch von Organylphosphin-Diphenylborhalogenid-Addukten, wobei als Phosphorkomponente PPh_3 und TPÄ dienten. Zur Erleichterung der Interpretation der erzielten Ergebnisse, wurden die IR-Spektren von PPh_3, TPÄ, Phenylborhalogeniden, PPh_3- und TPÄ-Boran-Addukten sowie einigen TPÄ-Übergangsmetall-Komplexen aufgenommen und diskutiert.

Nachdem in den letzten Jahren einige Borylstannane durch Ligandenaustausch von $(TPÄ)_2Co(BX_2)_2$ mit R_nSnCl_{4-n} dar-

gestellt wurden [3], lag der Versuch zur Synthese von Organylplumbyl-boranen und Organylsilyl-boranen nach diesem Weg nahe. Dabei zeigte sich, daß zwar mit $(TPÄ)_2Co(BX_2)_2$ Organylplumbyl-borane des Typs $R_nPb(BX_2)_{4-n}$ (mit n = 1 und 2, X = Ph und Br und R = Me und Ph) sowie TPÄ-Addukte dieser Verbindungen dargestellt werden können, aber keine Organylsilyl-borane. Zwar reagierte $(TPÄ)_2Co(BX_2)_2$ mit Alkylsilyl-halogeniden, es konnten jedoch keine Silylborane isoliert werden.

Kapitel I

Darstellung von Bis(tetraphenyldiphosphinoäthan)-kobalt(I)-hydrid und von Bis(tetraphenyldiphosphinoäthan)-kobalt-bis(diphenylboran).

1) Inhaltsübersicht

Die Darstellung von $(TP\ddot{A})_2CoH$* wurde modifiziert. Dabei wurde festgestellt, daß 1 Mol Äther pro Mol $(TP\ddot{A})_2CoH$ gebunden ist, aber bei 110° C/ 1 Torr entfernbar ist. Die IR-Spektren des ätherhaltigen und des ätherfreien Produktes, sowie von Zwischenstufen wurden aufgenommen und interpretiert.
Die Darstellung von $(TP\ddot{A})_2Co(BPh_2)_2$ und $(TP\ddot{A})_2Co(BBr_2)_2$ wurde unter verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht, der Reaktionsablauf ^{11}B-kernresonanz-spektroskopisch verfolgt und ein Reaktionsschema aufgestellt. Von den Endprodukten wurden IR-Spektren aufgenommen und diskutiert.

2) Darstellung von Bis(tetraphenyldiphosphinoäthan)-kobalt (I)-hydrid

Bei Umsetzungen mit dem von F. Zingales[6)8)] beschriebenen $(TP\ddot{A})_2CoH$ mit Borhalogeniden [1-3)] zeigte es sich, daß die in verschiedenen Ansätzen erhaltenen Co-Hydride stark unterschiedliche Reaktivität aufwiesen. Der Ursache dieses Reaktivitätsunterschiedes wurde nachgegangen und dabei festgestellt, daß eine wesentliche Bedingung für ein reproduzierbares Reaktionsverhalten die Reinheit des Komplexes

* $TP\ddot{A} = (C_6H_5)_2P\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}P(C_6H_5)_2$

$(TPÄ)_2CoH$ ist. Bei der Reduktion von $(TPÄ)_2CoBr_2$ mit $LiAlH_4$ ist es schwierig, überschüssiges $LiAlH_4$ und anfallende Reaktionsprodukte durch Auswaschen des schwerlöslichen $(TPÄ)_2CoH$ mit Äther zu entfernen. Aus diesem Grund war es wichtig, ein Reduktionsmittel zu finden, dessen Reaktionsrückstände in organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind und somit beim Auswaschen des $(TPÄ)_2CoH$ leicht entfernt werden können. Hierzu bot sich das von J. Lorberth, H. Nöth und P. V. Rinze [22] bei ähnlichen Reaktionen verwandte n-Bu_2AlH an. Außerdem zeigte sich, daß eine Reaktion in siedendem THF von $(TPÄ)_2CoBr_2$ mit n-Bu_2AlH zu einer kleinen Korngröße und damit zu einem reaktiveren Hydrid führte, das schon nach kürzester Berührung mit Luft inaktiv wird. Schließlich wurde beim Trocknen des so dargestellten $(TPÄ)_2CoH$ festgestellt, daß 1 Mol Äther je Mol Komplex bei 1 Torr/ 25° C nicht zu entfernen ist. Erst beim Aufheizen auf 60° C/1 Torr konnte etwas Äther in 6 Stunden abgesaugt werden. Ein ätherfreies Produkt wurde im Vakuum (1 Torr) erst bei 110° C nach 6 Stunden erhalten. In den IR-Spektren (Tabelle 1) kann die Abnahme der Absorption der OC_2-Valenzschwingung in dem Maße beobachtet werden, wie der Äthergehalt des Produkts abnimmt. Die Zuordnung der TPÄ-Banden erfolgte nach D. H. Whiffen [21)23)24)].
Bei Umsetzungen mit dem ätherfreien und dem ätherhaltigen $(TPÄ)_2CoH$ zeigte sich, daß das ätherfreie $(TPÄ)_2CoH$ viel reaktiver ist, besonders wenn es fein gepulvert vorliegt.

Tabelle 1

IR-Spektren der drei bei verschiedenen Temperaturen getrockneten $(TPÄ)_2CoH$-Proben

	25° C	60° C	110° C
ν(CoH)	1880 w-m	1880 w	1880 w
k ν(CC) (a_1)	1581 w	1581 w	1882 w
l ν(CC) (b_2)	1570 sh	1570 sh	1872 sh
m ν(CC) (a_1)	1473 m	1475 m	1476 m
n ν(CC) (b_2)	1432 s	1428 s	1432 s
2 ν (A_1)	1409 sh		
o ν(CC) (b_2)		1335 vw	
w+ i (B_2)	1308 vw	1312 vvw	
		1296 w	1298 w
e ß(CH) (b_2)	1264 vw	1262 w	1268 w
w+g ? (A_1)		1220 vw	1225 vw
	1212 sh	1204 sh	
a ß (CH) (a_1)	1198 sh	1192 sh	
	1184 sh		
c ß (CH) (b_2)	1179 s	1175 s	1178 m
	1168 sh	1150 sh	1153 w
$\nu(OC_2)$	1122 m-s	1121 w	1121 vw
q X-sens.(a_1)	1096 m	1092 sh	1094 sh
	1088 sh	1080 s	1084 s
d ß(CH) (b_2)	1072 w		
		1058 sh	1064 sh
b ß(CH) (b_1)	1027 w	1024 m	1027 m
p-ring (a_1)	1001 w	998 w	999 w
j γ(CH) (b_1)	964 vw	962 vw	958 vvw
i γ(CH) (b_1)	928 vvw	917 vw	918 vvw
e-w ? (B_2)	900 vvw	898 w	899 w
m-s ? (B_1)	876 sh	874 sh	872 sh
g γ(CH) (a_2)	869 w	867 m-s	865 m-s
	847 vvw	843 w	

Tabelle 1 Forts.

	25° C	60° C	110° C
2 w ? (A_1)	808 sh	807 sh	804 s-vs
	804 m	802 s	
	764 w	762 w	
	758 sh		
	752 sh	751 sh	748 sh
f γ(CH) (b_1)	747 sh	744 sh	737 vs
	738 vs	738 vs	
	728 s	728 sh	
r X-sens. (a_1)	708 sh	720 sh 703 sh	718 sh 700 sh
	698 sh	698 sh	
	694 vvs	888 vs	694 sh
v $\not\subset$ (CC) (b_1)	681 sh		687 vs
b-w ?	673 w	672 sh	672 sh

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach
vw = sehr schwach und sh = Schulter

3) Darstellung von Bis(tetraphenyldiphosphinoäthan)-kobalt-bis(diphenylboran)

Zur Darstellung von Verbindungen mit einfachen kovalenten Metall-Bor-Bindungen eignen sich die Koordinationsverbindungen vom Typ trans-$(TPÄ)_2Co(BX_2)_2$, die die BX_2-Gruppe anionisch austauschen [1-3]. Auf diese Weise sind z.B. $Ph_3PAu\text{-}BPh_2$, $(TPÄ)_2Ni(BPh_2)_2$, $Ph_2B\text{-}Mn(Co)_5$ [1], Verbindungen wie $Me_nSn(BPh_2)_{4-n}$, $Me_nSn(BBr_2)_{4-n}$ mTPÄ (n = 1-4 und m = 3 und 4) [3], $PhP(BPh_2)_2$, Ph_2PBPh_2 [3] sowie die in Kapitel II beschriebenen Plumbylborane dargestellt worden. Trotz der umfangreichen Arbeiten zur Synthese von $(TPÄ)_2Co(BX_2)_2$ nach Gleichung (1)

$$(TPÄ)_2CoH + 2X_2BY \longrightarrow H_2 + (TPÄ)_2CoY_2 + (TPÄ)_2Co(BX_2)_2 \quad (1)$$

war die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse vor allem eine Frage der Erfahrung und experimentellen Geschicklichkeit, da häufig andere als die gesuchten Verbindungen entstanden, da die Bedingungen zur Unterdrückung der unerwünschten Nebenreaktion zu ungenau bekannt waren. Auch wurde festgestellt, daß bei ansonsten gleichen Reaktionen deren Dauer stark variierte: Manchmal mußte die Reaktionslösung 24 Stunden unter Rückfluß gehalten werden, manchmal nur 3 - 4 Stunden. Bei Raumtemperatur wurde $(TP\ddot{A})_2Co(BX_2)_2$ nur erhalten, wenn vollkommen ätherfreies, feinstgepulvertes und extrem sauberes $(TP\ddot{A})_2CoH$ eingesetzt wurde. Hieraus folgt, daß Nebenreaktionen durch nicht einwandfreies $(TP\ddot{A})_2CoH$ begünstigt werden. Außerdem sind aber auch kleine Veränderungen der Reaktionsbedingungen sehr folgenreich, wie gezeigt werden soll.

3a) ^{11}B-Kernresonanzspektren

Da aus den Vorversuchen hervorging, daß der Reaktionsablauf der nach (1) zu erwartenden Umsetzung sehr komplex ist, wurden bei den nachstehend beschriebenen Versuchen nach bestimmten Zeit-Intervallen Proben für die ^{11}B-NMR-Messungen entnommen, da erwartet werden konnte, daß sich die ^{11}B-Kernresonanzspektroskopie als geeignete Meßsonde zur Verfolgung des Reaktionsverlaufs erweisen würde. In Tabelle 2 sind die erhaltenen Daten aufgeführt. Die zahlreichen ^{11}B-Signale zeigen bereits an, daß verschiedene Reaktionen nebeneinander oder nacheinander ablaufen, je nachdem, ob die Verbindungen Y_2BX und $(TP\ddot{A})_2CoH$ bei Raum-

temperatur, in siedendem Benzol, in geringen oder in großen Konzentrationen umgesetzt werden. In Tabelle 2 fallen bei der Umsetzung von $(TP\ddot{A})_2CoH$ mit BPh_2Br sofort die folgenden Wertegruppen auf:
1) -51 bis -36 ppm, 2) -3 bis +2 ppm und 3) +15 bis +24 ppm. Die Aufteilung der Signale in Gruppen bei den Umsetzungen mit BBr_3 fällt noch leichter, da außer bei Reaktion X nur der Bereich +15 bis +22 ppm zu berücksichtigen ist. Dafür beobachtet man aber Dubletts, die von den Untersuchungen an Phosphin-Boranen bekannt sind und als B-P-Kopplungen einzustufen sind [3-5]. Die relativ großen Fehlerbreiten bei der Ermittlung der BP-Kopplungskonstanten (138 $\mp$ 15 Hz) ist durch die hohe Verstärkung bei der Aufnahme der Spektren bedingt. Die Signale bei +14 und +15 ppm in der ersten Spalte zeigen auch Andeutungen einer Aufspaltung. Aus zeitlichen Gründen konnten die Spektren aber nicht so aufgenommen werden, daß die Kopplungskonstante bestimmt werden konnte.
Die Signale bei -44 $\mp$ 8 ppm sind wahrscheinlich einem am Co koordinierten B-Atom zuzuschreiben, jene bei 0 $\mp$ 3 ppm Ph_2BBr-Phosphin-Addukten, wie Vergleiche mit TPÄ 2 Ph_2BBr und $PPh_3 \cdot Ph_2BBr$ ergeben. Vierbindiges Bor liegt in dem Bereich +14 bis +24 ppm vor, aber die Verbindung $(TP\ddot{A})_2Co(BX_2)_2$ (X = Ph und Br) hat ebenfalls in diesem Bereich ihr Signal (+23 bis +24 ppm) [3].

Tabelle 2

Lage der ^{11}B-NMR-Signale für die Versuche I-XI der Umsetzung $(TPÄ)_2CoH$ mit Y_2BX in ppm gegenüber $BF_3\ OEt_2$ als Standard

Reaktion	Bedingungen					Konzentration $(TPÄ)_2CoH$
	Raumtemp. nach 2h	in siedendem Benzol nach 2 h	nach 6 h	nach 9 h	nach 11 h	
I	-69 -45 +15	-51 +21	-44 +20	-45 +22	-38 +24	0,23 Mol/l
II	+2	-46 +15	-46 +17	-40 +18	-40 +22	0,11 Mol/l
III	-3	-43 +17	-42 +18	-36 +23		0,09 Mol/l
IV alle Proben bei Raumtemp. gemessen	0	-43 +22	-43 +20	-43 +15		0,06 Mol/l
Reaktion in siedendem Benzol	nach 20 min	nach 6 h	nach 17 h	nach 24 h	nach 36 h	
V	+22	+19	+18	+17	+17	0,06 Mol/l
VI	+14	+16 138Hz	+14 131Hz	+18 135Hz	+15 154Hz	0,06 Mol/l
VII	+17 137Hz	+15 135Hz	+17 138Hz	+16 144Hz		35 mMol/l
VIII	+18 137Hz	+20	+17			44 Mol/l
Reaktionen bei Raumtemp.						
IX	+15	+15 138Hz	+17 138Hz	+17 138Hz		56 Mol/l
X	+15	-14 +20	+3 +33			0,12 Mol/l
XI	+18 153Hz	+17 131Hz	+18 141Hz	+17 126Hz		25 mMol/l

3b) Infrarot-Spektren

Bei den Versuchen I bis XI wurden folgende Verbindungen isoliert:

(A) $(TP\ddot{A})_2Co(BPh_2)_2$, (B) $(TP\ddot{A})_2CoBr_2$, (C) $HCo(TP\ddot{A})_2 \cdot Ph_2BBr$,
(D) $HCo(TP\ddot{A})_2 \cdot BBr_3$, (E) $Br_2Co(TP\ddot{A})_2(BPh_2)$,
(F) $(TP\ddot{A})_2CoBr(BBr_2)$, (G) $HCo(TP\ddot{A})_2(BBr_2)$, (H) $(BBr_3)CoH(TP\ddot{A})_2(BBr_2)$
und (I) $(TP\ddot{A})_2CoH$,

deren IR-Spektren aufgenommen wurden. Oft resultierten aber auch Gemische von $(TP\ddot{A})_2CoH$, $(TP\ddot{A})_2CoBr_2$ und Boran-TPÄ-Addukten, die nicht mehr getrennt werden konnten (möglicherweise intermolekulare TPÄ-Brücken!). Die in Tabelle 3 für die verschiedenen Produkte angegebenen Spektren sind einander sehr ähnlich und hauptsächlich durch TPÄ-Banden charakterisiert. Von Interesse ist das Gebiet der CoH-Valenzschwingung zwischen 1800 und 1900 cm^{-1} [6-8]. Bei Verbindung H ist diese CoH-Schwingung von $(TP\ddot{A})_2CoH$ von 1878 um 73 cm^{-1} auf 1805 cm^{-1} verschoben, was durch den starken Elektronenabzug der zwei Br_2B-Gruppen erklärt werden kann. Außer bei $(TP\ddot{A})_2Co(BPh_2)_2$ sind in Kapitel VI die beobachteten Verschiebungen von den ν(CC)-Schwingungen* nicht zu beobachten. Die bei dreibindigen sp^2-hybridisiertem Bor auftretenden Banden der B-C-Valenzschwingungen bei 1100 bis 1280 cm^{-1} [9-16] können bei $HCo(TP\ddot{A})_2 \cdot Ph_2BBr$ ebensowenig wie bei den in Kapitel VI beschriebenen Addukten aufgefunden werden.

---

*Die Benennung der Schwingungen erfolgt nach der Nomenklatur von D. H. Whiffen [21].

Dagegen sind die Banden der B-Br-Valenzschwingungen im Bereich von 600 bis 700 cm^{-1} für sp^3-hybridisierte Borverbindungen [17) 18)] deutlich sichtbar, und zwar ν_{as} (BBr_2) 671/666 cm^{-1}, ν_s (BBr_2) 622 cm^{-1} und ν(BBr) bei 762/660 cm^{-1}. Bei den X-Sens.-Schwingungen der Phenylkerne sind keine großen Veränderungen im Vergleich zu $(TPÄ)_2CoBr_2$ und $(TPÄ)_2CoH$ zu verzeichnen, außer bei den yX-Sens.-Banden, bei denen sich die verschieden gebundenen TPÄ-Moleküle durch Aufspaltung und Verschiebung bemerkbar machen. Beim Vergleich dieser Banden von Substanz H bzw. F mit dem leicht verunreinigten $(TPÄ)_2CoBr_2$ (B) und TPÄ·2 BBr_3 (vgl. Kapitel VI) fällt auf, daß bei H bzw. F die Addition dieser yX-Sens.-Banden der anderen zwei Verbindungen stattgefunden hat.

Abbildung 1:

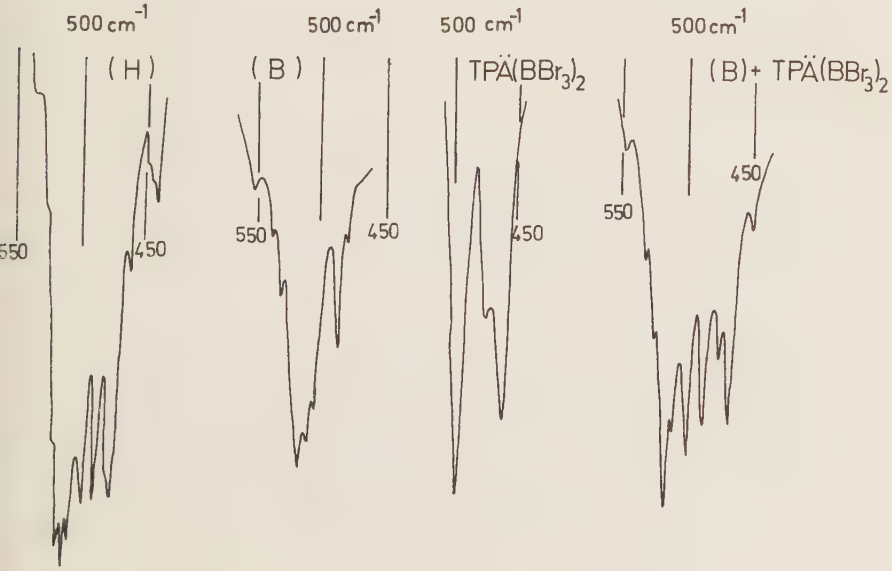


Tabelle 3

IR-Spektren der isolierten Reaktionsprodukte der Reaktionen I - XI

	(A) $(TPÄ)_2Co(BPh_2)_2$	(B) $(TPÄ)_2CoBr_2$	(C) $(TPÄ)_2CoH(BPh_2Br)$	(D) $(TPÄ)_2CoH(BBr_3)$
ν(CoH)			1880 w-m	1880 w-m
k ν(CC)(a_1)	1600 w-m			
	1588 w	1583 w	1583 w-m	1582 w
l ν(CC)(b_2)	1577 w	1570 w	1569 w	1571 vw
	1469 sh			
m ν(CC)(a_1)	1487 sh			
	1482 s	1482 m	1481 m	1478 m
	1451 vs			
n ν(CC)(b_2)	1437 vs	1434 s	1431 s-vs	1433 s
	1423 s	1420 sh		1429 sh
2 v (A_1)	1413 sh	1415 sh	1416 vvw	1415 sh
w + b	1368 w		1408 vvw	1405 sh
o ν(CC)(b_2)	1347 w	1336 vw		1333 vw
w + i	1308 w	1308 w	1304 w	1303 w
eß(CH)(b_2)	1278 m	1260 w	1260 w-m	1264 w
$\nu_{as}(BC_2)$	1261 m			
w + g (A_1)	1242 s		1227 vvw	1224 vvw
				1200 sh
aß(CH)(a_1)	1196 w	1192 sh	1183 w	1187 sh
	1177 w-m	1181 w	1172 w	1182 w
cß(CH)(b_2)	1165 m	1159 w	1158 w	1156 vw
r+ t (A_1)	1144 m			
ν_s (BC_2)	1113 m			
w + v (B_1)		1120 w	1120 sh	1122 vw
q X-Sens.		1099 m-s		1096 m-s
	1094 m-s	1091 sh	1094 s	
dß(CH)(b_2)			1084 sh	1084 sh
	1068 m	1070 sh	1071 sh	1070 sh
			1064 sh	1063 sh

(E) $(TP\ddot{A})_2CoBr_2(BPh_2)$	(F) $(TP\ddot{A})_2CoBBr_3$	(G) $(TP\ddot{A})_2CoH(BBr_2)$	(H) $(TP\ddot{A})_2CoH(BBr_3)(BBr_2)$	(I) $(TP\ddot{A})_2CoH$
		1880 w	1805 w-m	1878 m
1582 vw	1581 vw	1581 w	1583 w	1579 w-m
1567 vw	1569 vw	1568 vw	1569 w	1564 sh
1478 m	1476 m	1479 m	1477 s	1476 m-s
1430 s	1434 sh	1431 s	1432 vs	1431 sh
	1432 s		1420 w	1427 v-s
1414 sh	1412 sh	1416 sh	1414 w	
1408 w		1405 sh	1405 sh	1403 vw
1326 vw	1328 vw	1330 vw	1332 w	
1303 vw	1304 vw	1304 w	1306 w	1302 w
1256 w-m	1257 w	1260 w	1265 w	1265 w
1232 sh				
1196 sh	1198 sh		1198 sh	
1183 w	1182 w	1180 w-m	1186 w-m	1181 w
1170 w			1181 sh	1174 sh
1154 w	1159 w	1156 w	1158 w	1159 sh
1132 sh				
1120 sh	1120 w-m	1118 vw	1121 w-m	1117 w
1099 sh	1098 s	1096 s	1098 s-vs	1094 w-m
1093 s		1090 sh	1090 sh	
1084 s	1089 sh	1083 sh		1084 w-m
1067 w	1067 w	1071 sh	1069 w	1066 v-w

Tabelle 3 Fortsetzung

	(A)	(B)	(C)	(D)
bß(CH)(b_1)	1030 w-m 1020 v	1023 w-m	1025 w-m	1025 w-m
p-ring(a_1)	1000 m	995 w-m	999 m	998 m
jγ(CH)(b_1)	972 w	965 vw	986 vvw	
hγ(CH)($_2$)	958 m		967 vw	968 w
iγ(CH)(B_1)	918 w	917 vw	920 w	918 vw
e - w (B_2)	908 w			900 vw
m - s (B_1)	876 w 870 m	870 w	874 wm	872 w-m
gγ(CH)(a_2)	850 vw	855 vw	867 w-m	866 w-m
2 t	820 vw		844 vw	843 vw
		811 m	810 sh	814 sh
2 w (B_1)			807 sh	803 sh
	804 w		801 m	800 m-s
f + x (A_1)	785 w	796 sh	782 w	
fγ(CH)(b_1)	758 m-s	759 sh	761 sh	760 sh
	750 sh	753 sh	745 sh	754 sh
	748 sh	750 sh	741 sh	744 sh
	741 s	745 sh	736 s	739 s-vs
		740 s-vs	726 sh	728 sh
		727 m		
r X-Sens.	708 vs	719 sh	719 sh	719 sh
		709 sh	704 sh	709 sh
vφ(CC)(b_1)	690 s	701 sh	698 vs	702 sh
	681 vs	693 vs	691 vs	694 sh
		690 sh		690 vs
b - w		671 m	672 s*	671* s
δ (BC_2)	666 sh	666 sh	667 sh	666 sh
	660 sh			
ν_{as}(BBr_2)			672 s	671 s
			660 m	657 sh
sα(CC)(b_2)		645 v	645 w	647 w
		636 vw	638 sh	639 sh
ν_s (BBr_2)			625 w	622 w-m

* zweifach benutzt

(E)	(F)	(G)	(H)	(I)
	1033 sh		1023 sh	
1023 w-m	1024 w-m	1023 w-m	1025 w-m	1020 w-m
997 w-m	997 m	996 m	996 m	998 w
984 sh	983 sh			980 vw
962 vw	964 w	965 vw	965 w	957 vw
916 w	915 vw	915 vw	916 w	913 vw
				896 vw-w
872 w-m	870 w-m	870 w	870 w-m	870 w-m
847 w	845 w	866 w		863 m
		845 vw	845 w	840 w
	811 m	812 sh	811 m	
808 m		804 sh	807 sh	805 s
		799 m		803 s
	782 vw		783 vw	
				762 w
748 sh	759 sh	760 sh	758 sh	750 sh
742 sh	752 sh	754 sh	752 sh	746 w-m
740 s	750 sh	744 sh	745 sh	737 s
734 s	744 sh	739 s-vs	738 vs	
724 s	738 v-vs	728 sh	727 sh	
	726 sh			
719 sh	718 m	719 sh	718 m	719 sh
708 sh	709 sh	709 sh	707 sh	703 sh
701 sh	701 sh	702 sh	700 sh	696 s-vs
696 sh	690 s-vs	694 sh	691 vs	691 vs
692 vs		690 vs		
686 vs				
670* s	670* m-s	671*vvs	671*m-s	671 w
665 sh	666 sh	666 sh	665 sh	
662 sh				
	670 vs	671 m-s	671 vvs	
		657 sh		
644 w-m	646 sh	647 w	646 sh	647 w
637 sh		639 sh		
	620 s	622 w-m	621 s	

Tabelle 3 Fortsetzung

	(A)	(B)	(C)	(D)
s α(CCC) (b_2)	627 w-m			
	621 w-m	614 vw	615 w	613 w-m
	582 m			
	572 m	550 vw	592 w	591 w
ν(B←P)?			606 w?	608 sh?
y X-Sens. (b_1)	537 s-vs	529 sh	530 m-s	529 m-s
	517 s	521 sh	521 s	521 s
	492 w-m	516 s	511 s	510 s-vs
	482 m	511 s	490 m-s	490 s
		508 sh	480 sh	483 sh
		490 m		477 m
		480 sh	466 sh	456 w
		465 vw		
t X-Sens. (a_1)	450 w	447 w	449 w	
	438 sh		432 w	431 w
	430 w	410 vvw	422 w	420 w
		402 vvw	408 w	407 w
w ϕ(CC) (a_1)	390 w		397 w	395 vw
	386 w	371 vvw	380 w	379 w

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach
vw = sehr schwach und sh = Schulter

(E)	(F)	(G)	(H)	(I)
614 w	612 sh	613 w-m	616 sh	614 w
587 vw	583 vw	590 w	580 vw	592 w
553 ww	549 vw		550 vw	
604 w?		613 w-m?	604 sh?	
528 sh	522 sh	529 sh	522 sh	529 m-s
516 sh	516 s	521 sh	514 sh	522 s-vs
511 s-vs	512 s	518 sh	511 s	513 sh
506 s	508 s	511 s-vs	508 s	510 s
487 m	498 s	490 s	498 s	494 m-s
477 m	489 s	481 sh	489 s	459 vw
415 vw	478 s	467 w	478 s	
458 w	466 w-m	447 w	466 w-m	
445 vw	446 w		446 w	450 vw
431 vw			426 vvw	432 w
412 w		420 vw	413 sh	421 w
403 w	406 w-m	406 w	408 w-m	
394 vw		394 vw	393 vvw	398 w
365 w	371 w	378 vw	370 w	390 vw
		371 vw		

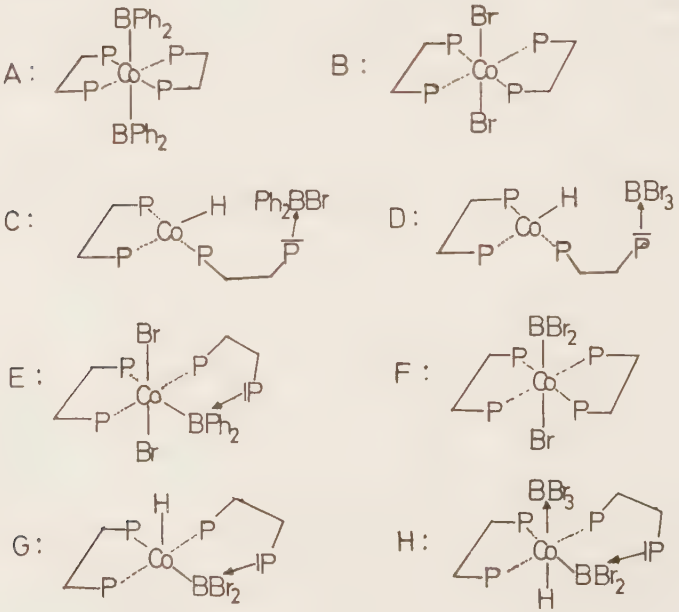
Bei Verbindung (G) ist dieser Effekt weniger bemerkbar. In Abbildung 1) werden die yX-Sens.-Banden von Verbindung H, B und TPÄ·2 BBr_3 sowie die graphische Addition der beiden letzteren gezeigt. Auch bei Verbindung (C) und (E) treten solche Aufspaltungen auf, sind aber nicht so stark ausgeprägt.

3c) Diskussion des Reaktionsablaufs

Auf Grund der Analysen und IR-Spektren können für die Verbindungen A bis I, die in Abbildung 2) aufgezeichneten Strukturen vorgeschlagen werden, wobei A, B und I schon beschrieben sind [1-8].

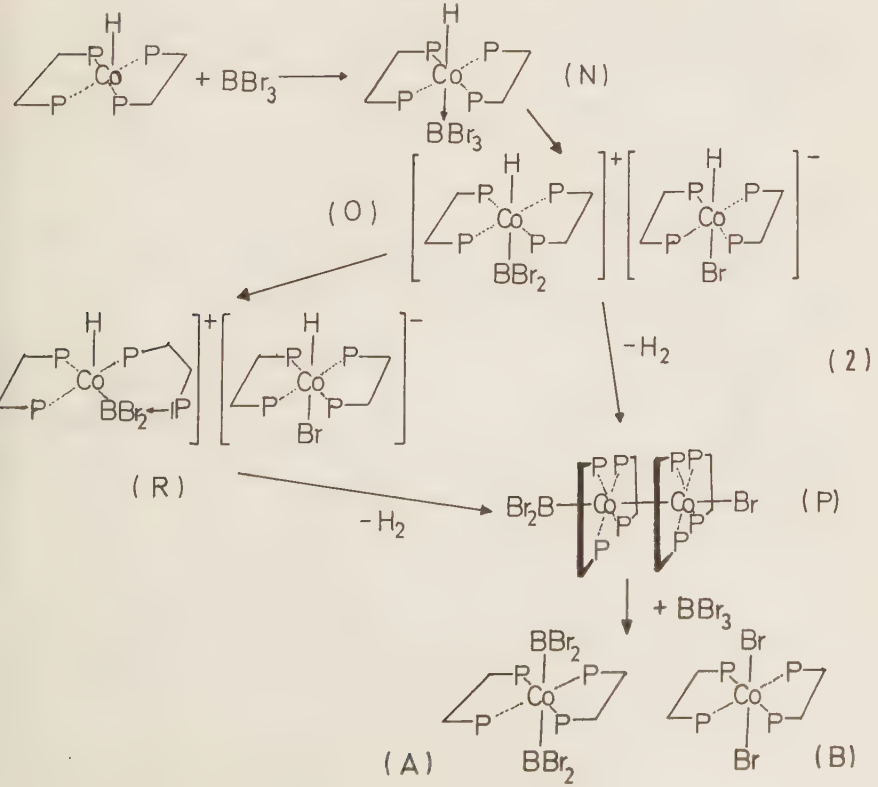
Abbildung 2: Strukturen der Verbindungen A - H

TPÄ wird als dargestellt



Diesen Verbindungen sind die ^{11}B-NMR-Werte von +24 ppm für A[3], 0 ppm für C, +15 ppm und I_{BP} 138 Hz für D [3-5], +18 ppm für E, +3 ppm für F, +20 ppm für G und -14 und +20 ppm für H zuzuordnen. Aus diesen Werten und Strukturen können nun unter Berücksichtigung der während der Untersuchungen gemessenen ^{11}B-NMR-Signale die Reaktionsabläufe für die verschiedenen Bedingungen formuliert werden.

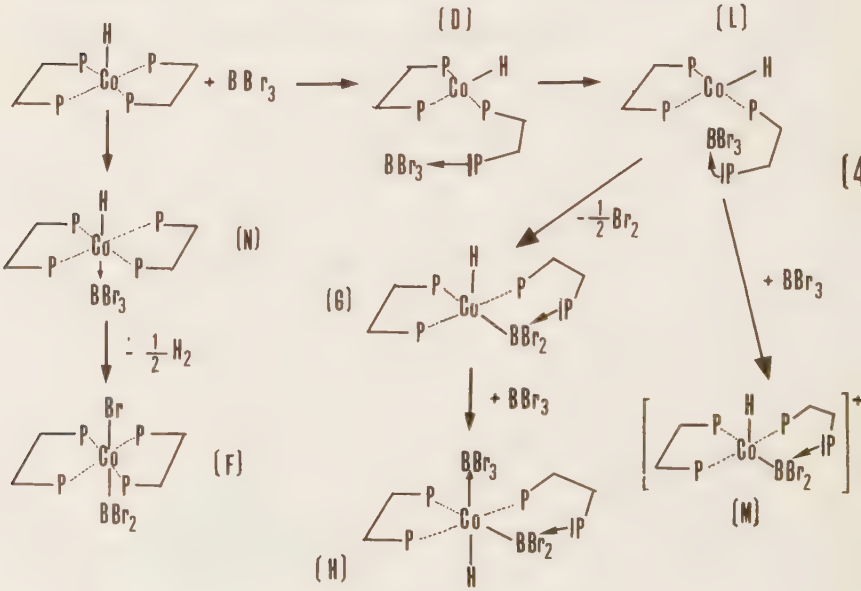
Die größte Ausbeute an $(TPÄ)_2Co(BX_2)_2$ - und damit der einheitlichste Reaktionsablauf (^{11}B-Daten) - resultiert bei der Umsetzung von $(TPÄ)_2CoH$ mit BBr_3, wenn BBr_3 in 10proz. Überschuß eingesetzt wird und die Reaktion in siedendem Benzol stattfindet. Der dann erfolgende Reaktionsablauf könnte wie in Reaktionsschema (2) formuliert werden.



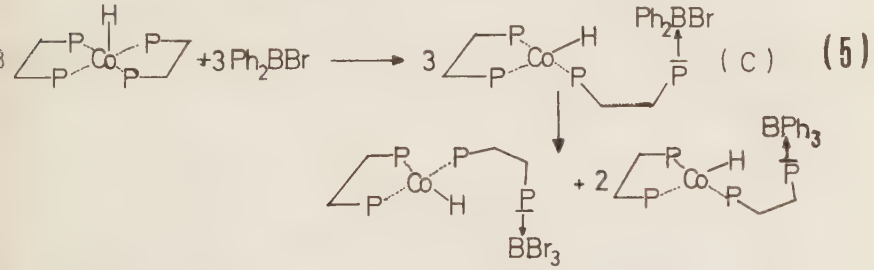
Wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, findet dagegen hauptsächlich Adduktbildung am Phosphor statt, wie es in Gleichung (3) angegeben wird.

(3)

Außerdem reagiert ein Teil, besonders bei größeren Konzentrationen der Ausgangsprodukte nach Gleichung (4) unter Bildung von Kobalt-Boran-Addukten (H, L und N) und Kobalt-Bor-Verbindungen ab.

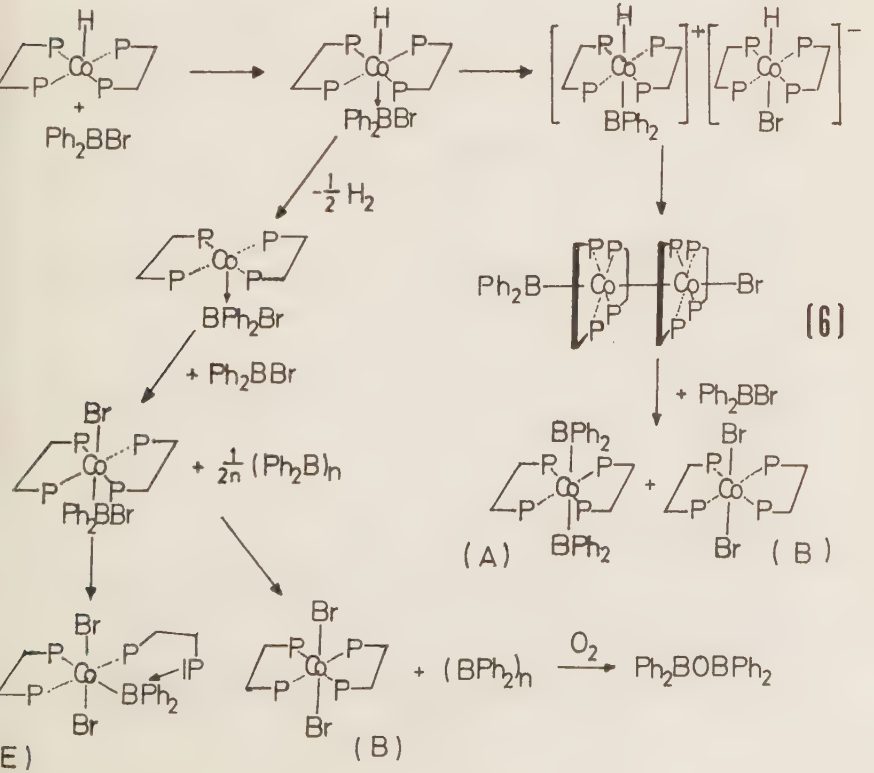


Ph_2BBr reagiert bei Raumtemperatur mit $(TPÄ)_2CoH$ fast nur unter Addition am Phosphor mit anschließendem Ligandenaustausch am Boratom (vgl. Kapitel V), wie in Gleichung (5)



(5)

dargestellt, während der Reaktionsablauf in siedendem Benzol durch das Reaktionsschema (6) skizziert wird.



(6)

4) Experimentelles

Alle Versuche wurden, um Feuchtigkeit und Luft auszuschließen, in einer extrem gereinigten Stickstoffatmosphäre (nachgereinigter N_2 wurde mit KOH/P_2O_5, Molekularsieb A 4 und Kupferturm behandelt) durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden über Molekularsieb A 4 in einer Stickstoffatmosphäre getrocknet.

4a) Analysenmethoden

Halogen

Die Substanzen wurden in einer Wurzschmitt-Bombe (Na_2O_2/Äthylenglykol) aufgeschlossen und die in Wasser gelöste Schmelze nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 ($p_H \sim 1$) mit $AgNO_3$ potentiographisch titriert.

Bor

Die borhaltigen Substanzen wurden mit konz. H_2SO_4/H_2O_2 aufgeschlossen, mit Hilfe eines p_H - Meters und NaOH auf p_H 7,1 gebracht und anschließend als Mannittoborsäure titriert.

Kohlenstoff - Wasserstoff

Die CH-Analysen wurden mikroanalytisch bei Herrn Dr. Klamberg, Marburg, durchgeführt.

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen unter Stickstoff ermittelt.

Infrarot-Spektren

Die IR-Spektren der Verbindungen wurden in Nujol oder als KBr-Preßlinge mit einem Perkin-Elmer 225 IR-Gitterspektrometer aufgenommen.

4b) Beschreibung der Versuche

$(TP\ddot{A})_2CoH$:

Zu einer Lösung von 28 g (70 mMol) TPÄ in 150 ml THF wird unter N_2 und Rühren 7,7 g (35 mMol) $CoBr_2$ gegeben. Nach vierstündigem Rühren bei Raumtemperatur werden zu der erhaltenen grünen Suspension von $(TP\ddot{A})_2CoBr_2$ in THF

innerhalb von 5 Minuten 26 ml (148 mMol) n-Bu_2AlH [22] zugetropft, derart, daß die Reaktionslösung bis zum Ende des Zutropfens siedet. Nach dem Abkühlen und vierstündigem Rühren bei Raumtemperatur werden die roten Kristalle in einer N_2-Fritte abgetrennt, mit 100 ml wasserfreiem, N_2-gesättigtem Äther in 20 ml Portionen gewaschen und dann 4 Stunden bei Raumtemperatur und 1 Torr getrocknet. Die danach erhaltenen 27,1 g $(TPÄ)_2CoH$ wurden 6 Stunden bei 60° C/ 1 Torr (26,9 g) und anschliessend 6 Stunden bei 110° C/ 1 Torr getrocknet. Es resultierten 25,1 g (29,2 mMol) $(TPÄ)_2CoH$. Die Gewichtsdifferenz beträgt somit 2,085 g (24,8 mMol Äther).
Ausbeute: 25,1 g (83,5% d. Th.) $(TPÄ)_2CoH$
Fp: 265 - 268° C Zersetzung ab 290° C
Lit: 265° C Zersetzung ab 280° C
Analysen: $C_{52}H_{49}CoP_2$ (856,79)

	C	C	H	H
gefunden	71,52%	71,50%	5,65%	5,61%
berechnet	72,85%		5,74%	

Umsetzungen von $(TPÄ)_2CoH$ mit Ph_2BBr

Versuch I:

23,5 g (27,5 mMol) $(TPÄ)_2CoH$ werden in 120 ml Benzol mit 4,21 ml (30,5 mMol) Ph_2BBr langsam unter Rühren zur Reaktion gebracht. Nach zweistündigem Rühren wurde eine Probe für die ^{11}B-NMR-Messung entnommen und nach 2-stündigem Rückflußkochen die 2. Probe. Die 3. NMR-Messung wurde 6 Stunden, die 4. 9 Stunden und die 5. 11 Stunden nach Reaktionsbeginn vorgenommen. Dann wurde der gebildete grüne Niederschlag (a) abgefrittet, mit 60 ml Benzol ausgewaschen und im Ö.V. getrocknet. Das Filtrat und das Waschbenzol wurden vereinigt, auf ca. 80 ml eingeengt und die ausgefallenen hellgrünen Kristalle (b) abgesaugt und wie (a) getrocknet. Das Filtrat wurde auf ca. 50 ml eingeengt und 12 Stunden stehengelassen. Danach wurden die ausgefallenen rot-braunen Kristalle (c) abgetrennt und getrocknet. Nach dem Einengen des Filtrats wurde dieser Vorgang nochmals wiederholt.

Ausbeuten:

a) 10,8 g (78,3% d.Th.) $(TP\ddot{A})_2CoBr_2$
b) 2,1 g (13,1% d.Th.) $(TP\ddot{A})_2CoBr_2(BPh_2)$
c) 6,3 g (38,6% d.Th.) $(TP\ddot{A})_2Co(BPh_2)_2$

Fp.:
a) Zersetzung ab 125° C
b) Zersetzung ab 80° C
c) 94° C mit Zersetzung

Analysen:		gef.	ber.
Br	a) 48,7 mg 3,72 ml 0,0250 n $AgNO_3$	15,28%	15,73%
	b) 70,2 mg 4,48 ml 0,0250 n $AgNO_3$	12,74%	13,55%

Versuch II:

11,0 g (12,9 mMol) $(TP\ddot{A})_2CoH$ werden wie in Versuch I mit 1,97 ml (14,1 mMol) Ph_2BBr in 120 ml Benzol umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausbeuten:

a) 5,9 g (92,2% d.Th.) $(TP\ddot{A})_2CoBr_2$
b) 0,8 g (10,8% d.Th.) $(TP\ddot{A})_2CoBr_2(BPh_2)$
c) 2,1 g (27,5% d.Th.) $(TP\ddot{A})_2Co(BPh_2)_2$

Fp.:
a) Zersetzung ab 125° C
b) Zersetzung ab 80° C
c) 95° C mit Zersetzung

Analysen:

Br	a) 54,3 mg 4,18 ml 0,0250 n $AgNO_3$	15,42%	15,73%
	b) 48,6 mg 3,38 ml 0,0250 n $AgNO_3$	13,94%	13,55%

Versuch III:

9,0 g (10,5 mMol) $(TP\ddot{A})_2CoH$ wurden analog zu Versuch I umgesetzt und vermessen. Die Untersuchung der Endprodukte unterblieb, da die ^{11}B-Spektren den gleichen Reaktionsablauf wie bei Versuch I anzeigten.

Versuch IV:

6,40 g (7,47 mMol) $(TP\ddot{A})_2CoH$ wurden unter Rühren in 120 ml Benzol mit 1,41 ml (7,47 mMol) Ph_2BBr versetzt. Nach 11-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die

Reaktion abgebrochen. Zwischendurch wurden Proben für ^{11}B-Spektren entnommen und zwar 2, 4, 8 und 11 Stunden nach Reaktionsbeginn. Der rot-braune Niederschlag wurde abgesaugt, mit 40 ml Benzol gewaschen und im Ö.V. getrocknet. Aus dem Filtrat konnten keine weiteren einheitlichen Substanzen isoliert werden.

Ausbeuten: 5,1 g (62,0% d.Th.) $(TPÄ)_2CoH(Ph_2BBr)$

Fp.: Zersetzung ab 115° C

Analyse:

Br : 70,2 mg 2,55 ml 0,0250 n $AgNO_3$ 7,27% 7,20%

Umsetzungen von $(TPÄ)_2CoH$ mit BBr_3

Versuch V

Zu 4,1 g (4,82 mMol) $(TPÄ)_2CoH$, gelöst in 80 ml Benzol, wurden 0,46 ml (4,82 mMol) BBr_3 unter Rühren zugetropft und die Suspension 36 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach 20 Minuten, 6, 17, 24 und 36 Stunden wurde je eine Probe für ^{11}B-NMR-Messungen abgenommen. Dann wurde das ausgefallene $(TPÄ)_2CoBr_2$ abgefrittet und die Lösung auf 30 ml eingeengt. Die nach 24 Stunden ausgefallenen braunroten Kristalle von $(TPÄ)_2Co(BBr_2)_2$ sind so empfindlich, daß von der unzersetzten Verbindung kein IR-Spektrum erhalten wurde.

Ausbeuten:

a) 2,1 g (85,8% d.Th.) $(TPÄ)_2CoBr_2$

b) ca. 1,8 g (62,8% d.Th.) $(TPÄ)_2Co(BBr_2)_2$

Fp.:

a) Zersetzung ab 125° C

b) Zersetzung ab 78° C

Analysen:

Br: a) 48,6 mg 3,75 ml 0,0250 n $AgNO_3$ 15,12% 15,73%

b) 81,2 mg 8,58 ml 0,0250 n $AgNO_3$ 26,09% 26,72%

Versuch VI

2,3 g (2,69 mMol) $(TPÄ)_2CoH$ wurden analog zu Versuch V

mit 0,25 ml (2,69 mMol) BBr_3 in 80 ml Benzol umgesetzt.
Ausbeute: 1,8 g (60,5% d.Th.) $(TP\ddot{A})_2CoH(BBr_3)$
Fp.: Zersetzung ab 115° C
Analyse:
Br: 73,7 mg 8,00 ml 0,0250 n $AgNO_3$ 21,73% 21,63%

Versuch VII

Analog zu Versuch V wurden 2,4 g (2,81 mMol) $(TP\ddot{A})_2CoH$ mit 0,26 ml (2,81 mMol) BBr_3 in 80 ml Benzol umgesetzt. und vermessen. Die Reaktion wurde nach 24 Stunden abgebrochen.
Ausbeute: 2,3 g (74,0% d.Th.) $(TP\ddot{A})_2CoH(BBr_3)$
Fp.: Zersetzung ab 115° C
Analyse:
Br: 42,9 mg 4,61 ml 0,0250 n $AgNO_3$ 21,51% 21,63%

Versuch VIII

Analog zu Versuch V wurden 2,2 g (2,57 mMol) $(TP\ddot{A})_2CoH$ mit 0,26 ml (2,83 mMol) BBr_3 in 50 ml Benzol umgesetzt und vermessen. Die Reaktion wurde nach 17 Stunden abgebrochen.
Ausbeuten:
a) 1,3 g (90,4% d.Th.) $(TP\ddot{A})_2CoBr_2$
b) ca. 1,2 g (70,8% d.Th.) $(TP\ddot{A})_2Co(BBr_2)_2$
Fp.:
a) Zersetzung ab 125° C
b) Zersetzung ab 60° C
Analysen:
Br: a) 56,4 mg 4,38 ml 0,0250 n $AgNO_3$ 15,54% 15,73%
b) 47,1 mg 5,52 ml 0,0250 n $AgNO_3$ 23,41% 26,69%

Versuch IX

Zu 3,85 g (4,48 mMol) $(TP\ddot{A})_2CoH$ in 80 ml Benzol wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 0,43 ml (4,48 mMol) BBr_3 hinzugetropft und nach 20 Minuten, 6, 17, 24 Stunden je eine Probe für ^{11}B-NMR-Messungen entnommen. Die Reaktionslösung wurde nicht erwärmt. Nach 24 Stunden wurde der

braune Rückstand abgetrennt und im Ö.V. getrocknet. Aus der Lösung konnte keine einheitliche Substanz isoliert werden.
Ausbeute: 3,2 g (64,5% d.Th.) $(TPÄ)_2CoH(BBr_3)$
Fp.: Zersetzung ab 115° C
Analyse:
Br: 42,7 mg 4,33 ml 0,0250 n $AgNO_3$ 20,14% 21,63%

Versuch X

4,9 g (5,75 mMol) $(TPÄ)_2CoH$ wurden mit 0,55 ml (5,75 mMol) BBr_3 analog zu Versuch IX, aber in 50 ml Benzol umgesetzt und vermessen. Aus der Reaktionslösung konnten noch zwei verschiedene Substanzen c) und d) isoliert werden. Hierzu wurde das Filtrat auf ca. 30 ml eingeengt und 24 Stunden stehengelassen. Die ausgefallenen braun-grünen Kristalle d) wurden abgesaugt und das Filtrat auf ca. 10 ml eingeengt und nochmals 24 Stunden stehengelassen. Die braun-roten Kristalle c) wurden abgesaugt und im Ö.V. getrocknet. Aus dem Rückstand wurden die Substanzen a) und b) durch digerieren mit Cyclohexan gewonnen, wobei b) bei dem ersten Versuch, eine Mischung von a) und b) bei dem zweiten und a) bei dem dritten Versuch mit je 20 ml Cyclohexan gewonnen wurden. Der Rückstand bestand aus der Substanz b).
Ausbeuten:
a) 4,2 g (66,1% d.Th.) $(TPÄ)_2CoH(BBr_3)$, Zers. ab 115° C
b) 0,3 g (4,7% d.Th.) $(TPÄ)_2CoBr(BBr_2)$, Zers. ab 110°C
c) 0,4 g (6,8% d.Th.) $(TPÄ)_2CoH(BBr_2)$, Zers. ab 70° C
d) 0,3 g (2,7% d.Th.) $(TPÄ)_2Co(BBr_3)(BBr_2)$, Zers. ab 65° C
Analysen:
Br: a) 52,8 mg 4,02 ml 0,0250 n $AgNO_3$ 15,21% 15,73%
b)125,0 mg 12,39 ml 0,0250 n $AgNO_3$ 19,81% 21,67%
c) 47,6 mg 3,00 ml 0,0250 n $AgNO_3$ 12,58% 12,56%
d) 38,7 mg 5,39 ml 0,0250 n $AgNO_3$ 27,84% 30,56%

Versuch XI

1,7 g (1,99 mMol) $(TPÄ)_2CoH$ wurden mit 0,19 ml (1,99 mMol) BBr_3

analog zu Versuch IX in 80 ml Benzol umgesetzt und vermessen. Nach 24 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen und nicht weiter aufgearbeitet, da die ^{11}B-Signale die gleichen waren wie bei Versuch IX.

Literaturverzeichnis

1) H. Nöth und G. Schmid, Allg. prakt. Chem. 17, 610 (1966).
2) G. Schmid und H. Nöth, Chem. Ber. 100, 2899 (1967).
3) H. Schäfer, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1968.
4) K.F. Krebs, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1967.
5) H.B. Kuhnhen, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1967.
6) F. Zingales, F. Canziani und A. Chiesa, Inorg. Chem. 2, 1303 (1963).
7) A. Sacco und R. Ugo, J. Chem. Soc. 3274 (1964).
8) A. Sacco und M. Rossi, Chem. Comm. 602 (1965).
9) D.W. Aubreg, M.F. Lappert und H. Pyszora, J. Chem. Soc. 1931 (1961).
10) L.J. Bellamy, W.Gerrard, M.F. Lappert und R.C. Williams, J. Chem. Soc. 2412 (1958).
11) F.K. Butcher, W. Gerrard, M. Howaith, E.F. Mooney und H.P. Willis, Spectr. chim. Acta 19, 905 (1963).
12) J.E. Burch, W. Gerrard, M. Goldstein, E,F. Mooney und H.P. Willis, Spectr. chim. Acta 18, 1403 (1962).
13) J.A. Faniran und H.F. Shurvell, Can. J. Chem. 46,2089 (1968).
14) J.C. Lockhard, Spectr. chim. Acta 24A, 1205 (1968).
15) J.C. Lockhard, J. Chem. Soc. A, 1552 (1966).
16) H.F. Shurvell und A.J. Faniran, Can. J. Chem. 46, 2081 (1968).
17) R.L. Amster und R.C. Taylor, Spectr. chim. Acta 20, 1487 (1964).
18) H.B. Kuhnhen, Dissertation, Universität Marburg, 1969.
19) H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organometall. Chem. 11, 399 (1968).
20) J. Chatt, F.A. Hart und D.T. Rosevear, J. Chem. Soc. 5504 (1961).
21) D.H.Whiffen, J.Chem. Soc. 1350 (1956).
22) J. Lorberth, H. Nöth und P.V. Rinze, J. Organometall. Chem. 16, 1 (1969).
23) G.B. Deacon und J.H.S. Green, Spectr. chim. Acta 24A, 845 (1968).
24) G.B. Deacon, Spectr. chim. Acta 24A, 1921 (1968).

Kapitel II

Über Organylplumbyl-borane

1) Inhaltsübersicht

Durch Reaktion von $(TP\ddot{A})_2Co(BPh_2)_2$* bzw. $(TP\ddot{A})_2Co(BBr_2)_2$ mit Alkyl- bzw. Arylbleihalogeniden konnten erstmals Organylplumbyl-borane R_3PbBX_2 und $R_2Pb(BX_2)_2$ dargestellt werden. Die Verbindungen wurden IR- und ^{11}B-NMR-spektroskopisch untersucht und dabei wurde festgestellt, daß neben den genannten Verbindungen auch deren TPÄ-Addukte entstehen.

2) Einleitung

Nachdem eine Reihe von Stannylboranen durch Ligandenaustausch nach (1) dargestellt werden konnte [1-3]

$$\frac{n}{2}\,(TP\ddot{A})_2Co(BX_2)_2 + R_{4-n}SnBr_n \longrightarrow \frac{n}{2}\,(TP\ddot{A})_2CoBr_2 + R_{4-n}Sn(BX_2)_n^{**} \qquad (1)$$

lag die Übertragung dieser Reaktion auf Organylbleiverbindungen nahe. Da die Dibromborylstannane nur als TPÄ-Addukte isoliert werden konnten, war es von besonderem Interesse zu erfahren, ob Dibromboryl-plumbane auch ohne komplex gebundenes TPÄ stabil sind.

---

*$(C_6H_5)_2P\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}P(C_6H_5)_2$ = TPÄ

** X = Ph und Br, R = Ph und Me und n = 1-4

3) Synthesen

Zur Darstellung von Plumbylboranen bot sich die Umsetzung von Bis(tetraphenyldiphosphinoäthan)-kobalt-bis(diphenylboran)[1,2,4] bzw. von Bis(tetraphenyldiphosphinoäthan)-kobalt-bis(dibromboran) mit den entsprechenden Bleihalogeniden an. Sie sollten dabei nach folgender Gleichung (2) bzw. (3) entstehen:

$$(TP\ddot{A})_2Co(BR_2)_2 + 2\ R'_3PbX \longrightarrow (TP\ddot{A})_2CoX_2 + 2\ R'_3Pb\ BR_2 \quad (2)$$

$$(TP\ddot{A})_2Co(BR_2)_2 + R'_2PbX_2 \longrightarrow (TP\ddot{A})_2CoX_2 + R'_2Pb(BR_2)_2 \quad (3)$$

(X = Cl, Br)

Im Gegensatz zu den auf analogen Wegen erhaltenen Stanylboranen [2] mußte die experimentelle Durchführung der Umsetzung geändert werden, da die Alkyl- und besonders die Phenyl-bleihalogenide in unpolaren Lösungsmitteln sehr schlecht löslich sind. Die Verwendung polarer und protonenaktiver Lösungsmittel verbietet aber die Reaktivität der Kobalt-Bor-Komplexe. Im Gegensatz zu den TPÄ-Addukten der Methyl- bzw. Phenyl-zinnhalogeniden lösen sich die entsprechenden TPÄ-Addukte der Organobleihalogenide deutlich besser in Benzol, ja selbst besser als die TPÄ-freien Verbindungen. Werden aus diesem Grund an Stelle von den Ausgangsprodukten R_nPbCl_{4-n} deren TPÄ-Addukte eingesetzt, so erhält man nur bessere Ausbeuten der TPÄ-haltigen Plumbylborane. Auch längeres Erhitzen der Reaktionslösung erhöht die Ausbeute an TPÄ-Plumbylboran-Addukten, die immer neben den Organylplumbylboranen erhalten werden. Bei einer Reaktionsdauer von 10 - 15 Stunden bei Raumtemperatur lösen sich die Alkyl-

bzw. Aryl-bleihalogenide sehr langsam und reagieren teilweise nach (2) und (5) bzw. (3) und (6) ab. Aus der Lösung fällt Cyclohexan die verschiedensten TPÄ-Addukte der Organobleihalogenide in einem Gemisch mit $(TPÄ)_2Co(Hal)_2$, in dem auch teilweise TPÄ-verbrückte Kobalt-Blei-Verbindungen enthalten sein könnten, die wahrscheinlich nach (3) und (4) in einer Nebenreaktion entstehen:

$$(TPÄ)_2Co(BX_2)_2 + R_3PbCl \longrightarrow (BX_2)_2Co(TPÄ)_{2\ n}\ R_3PbCl_{\ m} + Co(TPÄ)_{2\ n}\ R_3PbCl_{\ m} + Öl \quad (3)$$

$$(TPÄ)_2Co(BX_2)_2 + R_3PbCl \longrightarrow (BX_2)_2Co(TPÄ) + R_3PbCl\cdot TPÄ + Öl \quad (4)$$

$$2(TPÄ)_2CoCl_2 + R_3Pb(BX_2) \longrightarrow 2TPÄCoCl_2 + R_3Pb(BX_2)\cdot 2TPÄ \quad (5)$$

$$2(TPÄ)_2CoCl_2 + R_2Pb(BX_2)_2 \longrightarrow 2TPÄCoCl_2 + R_2Pb(BX_2)_2\cdot 2TPÄ \quad (6)$$

Aus dem Öl, das bei Reaktion (3) bzw. (4) entsteht, konnten immer nur neben nicht näher charakterisierten Kobalt-TPÄ-Komplexen die Oxidationsprodukte der Borkomponente erhalten werden, z.B. bei Umsetzungen mit $(TPÄ)_2Co(BPh_2)_2$ das Tetraphenyldiboroxid. Die TPÄ-Addukte, die nach Gleichung (5) und (6) entstehen sollten, konnten nur durch vier- bis sechsmaliges fraktioniertes Ausfällen aus Cyclohexan gewonnen werden. Als bestlöslichste Substanz blieb immer die TPÄ-freie Blei-Bor-Verbindung in Lösung.

Auf diese Weise konnten die Verbindungen der Tabelle 4 dargestellt und charakterisiert werden.

4) Chemische Eigenschaften

Die Methylplumbyl-diphenylborane und Phenylplumbyl-diphenylborane sind sehr oxidationsempfindlich; sie gehen bei der Sauerstoffoxidation in Tetraphenyldiboroxid, Diphenylborsäure und Methyl- bzw. Phenyl-bleioxid über. Die Blei-Bor-Bindung wird von einwertigem Silber unter Abscheidung von schwarzem metallischen Silber oxidativ gespalten. Auch Brom spaltet diese Bindung; man erhält Alkyl- bzw. Aryl-bleibromid und Diphenylborbromid. Analoges gilt für die Organylplumbyl-dibromborane, die überraschenderweise stabiler als die entsprechenden Stannyldibromborane sind, sich aber bei längerer Lagerung zersetzen. Ungleich stabiler sind jedoch die TPÄ-Addukte dieser Verbindungen, vorausgesetzt, daß sie sauerstoff- und wasserfrei aufbewahrt werden. Auf Grund der Zersetzung der TPÄ-freien Organylplumbyl-dibromborane werden bei den Halogenanalysen nur dann richtige Werte erhalten, wenn diese Verbindungen sofort nach ihrer Synthese analysiert werden.

Alle untersuchten Blei-Bor-Verbindungen sind hellgelb bis orangerot gefärbt. Sie zersetzen sich beim Erhitzen, ehe sie schmelzen. Schmelzpunkte konnten daher nur in einigen Fällen durch schnelles Aufheizen ermittelt werden. Entsprechende Daten sind der Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4:

Verbindung	Farbe	Fp. /°C	Zersetzungspunkt ab °C
1 $Me_3Pb(BPh_2)$	hell-orange	98- 104	70
2 $Me_2Pb(BPh_2)_2$	gelb-orange	86-92	70
3 $Ph_3Pb(BPh_2)$	gelb-orange	92-98	70
4 $Ph_2Pb(BPh_2)_2$	gelb	-	62
5 $Me_3Pb(BBr_2)$	hell-rot	-	62
6 $Me_2Pb(BBr_2)_2$	hell-rot	-	48
7 $Ph_3Pb(BBr_2)$	orange-rot	-	54
8 $Ph_2Pb(BBr_2)_2$	orange-rot	-	50
9 $Me_3Pb(BPh_2)\cdot 2$ TPÄ	gelb	-	140
10 $Me_2Pb(BPh_2)_2\cdot 2$ TPÄ	gelb	-	135
11 $Ph_3Pb(BPh_2)\cdot 2$ TPÄ	gelb-orange	-	140
12 $Ph_2Pb(BPh_2)_2\cdot 2$ TPÄ	gelb-weiß	-	140
13 $Me_3Pb(BBr_2)\cdot 2$ TPÄ	rosa	-	105
14 $Me_2Pb(BBr_2)_2\cdot 2$ TPÄ	orange	-	102
15 $Ph_3Pb(BBr_2)\cdot 2$ TPÄ	rosa	-	95
16 $Ph_2Pb(BBr_2)_2\cdot 2$ TPÄ	rosa	-	90

Die Verbindungen 1-8 sind in Cyclohexan und Benzol löslich. Die TPÄ-Addukte 9-16 lösen sich in diesen Lösungsmitteln schlecht, wenngleich besser als die Methyl- bzw. Phenyl-bleichloride. Molekulargewichte konnten auf Grund der Sauerstoffempfindlichkeit der Verbindungen nicht ermittelt werden.

5) Diskussion der Bindungsverhältnisse und Strukturen

a) ^{11}B-Kernresonanzspektren

Im Gegensatz zu den extrem starken positiven chemischen Verschiebungen für das ^{11}B-Signal in Komplexen wie $(TPÄ)_2Co(BPh_2)_2$ ($\delta^{11}B$ = +25 ppm) [1)2)] und $(TPÄ)_2Co(BBr_2)_2$ ($\delta^{11}B$ = +23 ppm) [2)], wurden bei den Zinn-Bor-Verbindungen des Typs $R_nSn(BPh_2)_{4-n}$ chemische Verschiebungen um -66 ppm beobachtet [2)]. Die Alkyl- bzw. Arylplumbyl-borane zeigen chemische Verschiebungen, die jenachdem, ob drei- oder vierbindiges Bor vorliegt, im negativen bzw. positiven Bereich - bezogen auf $BF_3 \cdot OEt_2$ als Standard - liegen. Tabelle 5 enthält die gemessenen Werte.

Tabelle 5: Werte der chemischen Verschiebung $\delta^{11}B$ von Organylplumbyl-boranen

	Me_3PbBPh_2	$Me_2Pb(BPh_2)_2$	Ph_3PbBPh_2	$Ph_2Pb(BPh_2)_2$
$\delta^{11}B$ in ppm	-41	-41	-43	-42
	Me_3PbBPh_2 •2 TPÄ	$Me_2Pb(BPh_2)_2$ •2 TPÄ	Ph_3PbBPh_2 •2 TPÄ	$Ph_2Pb(BPh_2)_2$ •2 TPÄ
$\delta^{11}B$ in ppm	+16*	+16*	+14*	+15*
	Me_3PbBBr_2	$Me_2Pb(BBr_2)_2$	Ph_3PbBBr_2	$Ph_2Pb(BBr_2)_2$
$\delta^{11}B$ in ppm	-28	-28	-28	-27
	Me_3PbBBr_2 •2 TPÄ	$Me_2Pb(BBr_2)_2$ •2 TPÄ	Ph_3PbBBr_2 •2 TPÄ	$Ph_2Pb(BBr_2)_2$ •2 TPÄ
$\delta^{11}B$ in ppm	+17	+16	+17	+17
I_{BP} in Hz	144	124	147	147

*Bei den Diphenylboryl-plumbyl-TPÄ-Addukten werden in den ^{11}B-NMR-Spektren immer zwei Signale, also z.B. -41 und +16 ppm für $Me_3PbBPh_2 \cdot 2$ TPÄ gefunden, wobei das Signal bei -41 immer das stärkere ist.

Im Vergleich zu $R_nSn(BPH_2)_{4-n}$ überrascht allerdings die beträchtlich bessere Abschirmung des Boratoms im analogen Plumbylboran. Möglicherweise ist dafür eine stärkere BC-Rückbindung verantwortlich oder eine größere Anisotropie (Nachbargruppeneffekt) des Bleis im Vergleich zum Zinn.

Der Befund der größeren Stabilität von $R_2Pb(BBr_2)_2$ und R_3PbBBr_2 im Vergleich zu $R_nSn(BBr_2)_{4-n}$ könnte mit einer besseren Deformierbarkeit des Pb-Atoms zusammenhängen, so daß auf induktivem Weg der Lewis-acide Charakter dieser Verbindungen geschwächt und die Verbindung damit insgesamt stabilisiert wird. Allerdings unterliegen diese Dibromborylplumbane einer mäßig raschen Zersetzung, die sich in einem ^{11}B-Signal bei -17 ppm bemerkbar macht.

b) Infrarot-Spektren

In den IR-Spektren der Alkyl- bzw. Aryl-plumbyl-borane dominieren die Banden der CC- und CH-Schwingungen. Bei den TPÄ-Addukten sind außerdem TPÄ-Banden, die im Vergleich zu anderen TPÄ-Addukten [6-8] lagekonstant sind, nur noch wenige weitere typische Banden beobachtbar. Bei den Phenylblei-Verbindungen können natürlich auch die X-Sens.-Schwingungen [5] der am Blei gebundenen Phenylkerne beobachtet werden [21) 22)], da sie bei niedrigeren Frequenzen absorbieren als die X-Sens.-Schwingungen vom TPÄ [6]. Ein Vergleich dieser Banden findet sich in Tabelle 6.

Die Absorptionen der Bor-Brom-Valenzschwingungen der Br_2B-Pb-Verbindungen liegen in dem bereits häufig zitierten

Bereichen von ca. 800 cm^{-1} für sp^2-hybridisiertes Bor[9-13] und 600 -690 cm^{-1} für sp^3-hybridisiertes Bor [6,14-16]. Auch die BC-Banden liegen im Erwartungsbereich, wenn auch in einigen Spektren BO-Schwingungen überwiegen, die durch Oxydation der Substanzen beim Vermessen entstanden sind. Den Bor-Kohlenstoff-Valenzschwingungen sind die Banden bei 1180 cm^{-1} (ν_{as}) und 1060 cm^{-1} (ν_s) für sp^3-hybridisiertes Bor [6] und 1260 cm^{-1} (ν_{as}) und 1180 cm^{-1} (ν_s) für sp^2-hybridisiertes Bor [6,17-20] zugeordnet. Die Blei-Bor-Valenzschwingung konnte nicht lokalisiert werden. Es wird vermutet, daß sie ebenso wie die Pb-P- und Pb-Halogen-Bande [21] [22] unter 400 cm^{-1} liegt.

Tabelle 6

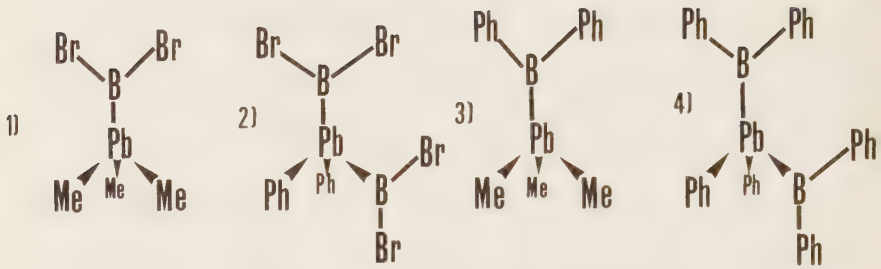
Lage der X-Sens.-Schwingungen der untersuchten Organyl-plumbyl-borane

	X-Sens.-Schwingung / cm^{-1}		
	q	r	y
P - Ph	1100	700 -718	460 -530
Pb - Ph	1066	652 -660	450 -456

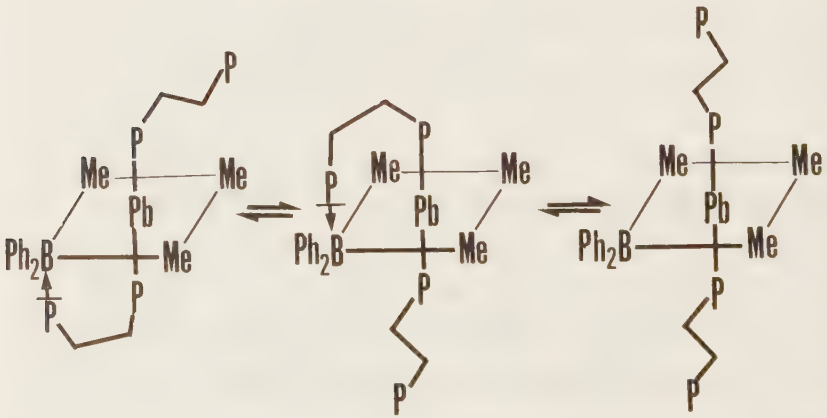
c) Strukturen

Die Verbindungen $R_nPb(BX_2)_{4-n}$ können als borylsubstituierte Blei-alkyl- bzw. Blei-aryl-Verbindungen betrachtet werden und sollten demnach einfache Strukturen mit tetraedrischer Umgebung des Pb-Atoms und trigonaler des Bor-Atoms aufweisen (Struktur 1-4); letzteres folgt aus den ^{11}B-NMR-Messungen.

Strukturen 1 - 4:



Dagegen muß auf Grund der ^{11}B-Kernresonanzspektren tetraedrische Umgebung des Boratoms angenommen werden. Da außerdem stets zwei Moleküle TPÄ je Mol des betreffenden Plumbylborans gebunden sind, dürfte auch das Blei seine Koordinationssphäre erweitert haben. Ob allerdings in Lösung definierte Strukturen vorliegen oder aber ein Gleichgewicht im Sinne von (6), sei dahingestellt. In diesem Fall sollten aber auch für die sp^2-hybridisierten



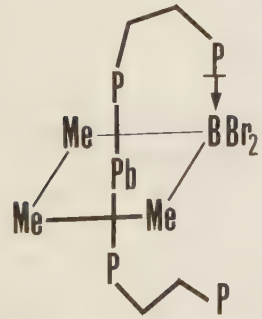
BPh_2-Gruppen andere ^{11}B-Verschiebungen beobachtet werden als bei den TPÄ-freien Verbindungen wie Ph_3PbBPh_2. Dagegen wäre diese Beobachtung der ^{11}B-Werte mit einem Gleichgewicht (7) vereinbar.

$$R_3PbBPh_2 \cdot 2\ TPÄ \longrightarrow R_3PbBPh_2 + 2\ TPÄ \qquad (7)$$

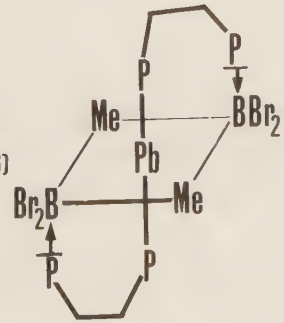
Da bei den Dibromborylplumbyl-TPÄ-Verbindungen nur ein einziges ^{11}B-Signal bei +16 ppm mit der Kopplungskonstante I_{BP} 146 Hz beobachtet wurde, muß angenommen werden, daß bei diesen Verbindungen alle Bor-Atome sp^3-hybridisiert sind, so daß den Verbindungen die Strukturen 5 und 6 zukommen sollten, wobei eine mögliche Koordinationszahl 7 des Bleis nicht berücksichtigt wird.

Strukturen 5 und 6:

5)



6)



6) Beschreibung der Versuche

Versuch 1: Darstellung von Me_3PbBPh_2 und $Me_3PbBPh_2 \cdot 2$ TPÄ

Zu 7,8 mMol in 150 ml Benzol gelöstem $(TPÄ)_2Co(BPh_2)_2$ werden 4,5 g (15,6 mMol) Me_3PbCl hinzugefügt und dann 10 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Das Me_3PbCl löst sich dabei langsam. Gegen Ende der Reaktion fällt $(TPÄ)_2CoCl_2$ und $Me_3PbCl \cdot TPÄ$ aus. Das Gemisch wird abgefrittet und das Filtrat zur Trockne eingeengt. Das zurückgebliebene grün-schwarze Öl wird in 100 ml Cyclohexan aufgenommen und 6 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Nach dem Abtrennen des Niederschlages wird die Lösung langsam eingeengt und jeweils von den gebildeten Kristallen abgetrennt. Die 4. Fraktion enthält $Me_3Pb\text{-}BPh_2$ und die 3. Fraktion das TPÄ-Addukt $Me_3PbBPh_2 \cdot 2$ TPÄ. Die ersten Fraktionen enthalten komplexe Me_3PbBPh_2-TPÄ-Kobalt-Verbindungen undefinierter Zusammensetzung.

Ausbeuten: 0,9 g (14% d.Th.) $Me_3Pb\text{-}BPh_2$, Fp. 98-104° C, Zers. 70° C

0,7 g (4% d.Th.) $Me_3Pb\text{-}BPh_2 \cdot 2$ TPÄ, Zers. 140° C

Analysen:

$Me_3Pb\text{-}BPh_2$	$C_{15}H_{19}BPb$ (417,35)		
B: 42,4 mg	3,03 ml 0,03198 n NaOH	2,46%	2,51%
Pb: 5,7 mg	Ext.: 0,0783	48,75%	49,54%
$Me_3Pb\text{-}BPh_2 \cdot 2$ TPÄ	$C_{67}H_{67}BP_4Pb$ (1214,19)		
B: 33,4 mg	1,04 ml 0,02406 n NaOH	0,81%	0,89%
Pb: 7,8 mg	Ext.: 0,0369	16,79%	17,07%

Versuch 2: Darstellung von $Me_2Pb(BPh_2)_2$ und $Me_2Pb(BPh_2)_2 \cdot 2$ TPÄ

Wie in Versuch 1 wurden 7,8 mMol $(TPÄ)_2Co(BPh_2)_2$ mit 2,3 g (7,8 mMol) Me_2PbCl_2 in 150 ml Benzol umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausbeuten: 0,6 g (14% d.Th.) $Me_2Pb(BPh_2)_2$, Fp: 86-92° C, Zers. 70° C

1,2 g (11% d.Th.) $Me_2Pb(BPh_2)_2 \cdot 2$ TPÄ, Zers. 135° C

Analysen:

$Me_2Pb(BPh_2)_2$: $C_{26}H_{26}B_2Pb$ (567,34)

B: 114,9 mg 12,30 ml 0,03198 n NaOH 3,69% 3,81%

Pb: 16,3 mg Ext.: 0,1643 36,20% 36,53%

$Me_2Pb(BPh_2)_2 \cdot 2$ TPÄ $C_{78}H_{74}B_2P_4Pb$ (1364,18)

B: 113,7 mg 5,04 ml 0,03198 n NaOH 1,53% 1,59%

Pb: 15,1 mg Ext.: 0,0628 14,83% 15,21%

Versuch 3: Darstellung von Ph_3PbBPh_2 und $Ph_3PbBPh_2 \cdot 2$ TPÄ

Wie in Versuch 1 wurden 6,0 mMol $(TPÄ)_2Co(BPh_2)_2$ mit 5,7 g (12,0 mMol) Ph_3PbCl in 150 ml Benzol umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausbeuten: 1,3 g Ph_3PbBPh_2 (18% d.Th.), Fp. 92-98° C, Zers. 70° C
1,1 g $Ph_3PbBPh_2 \cdot 2$ TPÄ (6,5% d,Th.), Zers. 140° C

Analysen:

Ph_3PbBPh_2: $C_{30}H_{25}BPb$ (603,56)

B: 66,4 mg 4,37 ml 0,02406 n NaOH 1,71% 1,79%

Pb: 10,0 mg Ext.: 0,0947 33,70% 34,30%

$Ph_3PbBPh_2 \cdot 2$ TPÄ $C_{82}H_{73}BP_4Pb$ (1400,40)

B: 131,6 mg 3,40 ml 0,02406 n NaOH 0,67% 0,77%

Pb: 14,2 mg Ext.: 0,0548 13,79% 14,81%

Versuch 4: Darstellung von $Ph_2Pb(BPh_2)_2$ und $Ph_2Pb(BPh_2)_2 \cdot 2$ TPÄ

Die Umsetzung und Aufarbeitung von 4,5 mMol $(TPÄ)_2Co(BPh_2)_2$ mit 1,8 g Ph_2PbCl_2 (4,5 mMol) erfolgte analog zu Versuch 1.

Ausbeuten: 0,9 g (29% d.Th.) $Ph_2Pb(BPh_2)_2$, Zers. 62° C
0,8 g (12% d.Th.) $Ph_2Pb(BPh_2)_2 \cdot 2$ TPÄ, Zers. 140° C

Analysen:

$Ph_2Pb(BPh_2)_2$ $C_{36}H_{30}B_2Pb$ (691,48)

B: 47,3 mg 2,53 ml 0,02406 n NaOH 3,05% 3,13%

Pb: 3,1 mg Ext.: 0,0254 28,71% 29,95%

$Ph_2Pb(BPh_2)_2 \cdot 2$ TPÄ $C_{88}H_{78}B_2P_4Pb$ (1488,32)

B: 47,3 mg 2,53 ml 0,02406 n NaOH 1,39% 1,45%

Pb: 25,9 mg Ext.: 0,0986 13,62% 13,92%

Versuch 5: Darstellung von Me_3PbBBr_2 und $Me_3PbBBr_2 \cdot 2$ TPÄ

7,8 mMol $(TPÄ)_2Co(BBr_2)_2$ reagierten mit 4,5 g (15,6 mMol) Me_3PbCl in 150 ml Benzol langsam während 10-stündigem Rühren bei Raumtemperatur ab. Es entstanden Me_3PbBBr_2 und $Me_3PbBBr_2 \cdot 2$ TPÄ, die wie in Versuch 1 beschrieben isoliert wurden. Hierbei muß möglichst schnell gearbeitet werden (1 Stunde digerieren), da sich Me_3PbBBr_2 zersetzt.

Ausbeuten: 0,6 g (9% d.Th.) Me_3PbBBr_2, Zers. 60° C
1,5 g (8% d.Th.) $Me_3PbBBr_2 \cdot 2$ TPÄ, Zers. 105° C

Analysen:

Me_3PbBBr_2	$C_3H_9BBr_2Pb$ (422,97)			
B:	30,8 mg	2,97 ml 0,02406 n NaOH	2,50%	2,56%
Pb:	40,3 mg	6,93 ml 0,02498 n $AgNO_3$	34,21%	37,78%
Pb:	16,6 mg	Ext.: 0,0352	48,20%	48,21%
$Me_3PbBBr_2 \cdot 2$ TPÄ	$C_{55}H_{57}BBr_2P_4Pb$ (1219,81)			
B:	115,7 mg	3,6i ml 0,02406 n NaOH	0,71%	0,89%
Br:	54,5 mg	3,52 ml 0,02498 n $AgNO_3$	12,93%	13,12%
Pb:	9,1 mg	Ext.: 0,0695	16,31%	16,99%

Versuch 6: Darstellung von $Me_2Pb(BBr_2)_2$ und $Me_2Pb(BBr_2)_2 \cdot 2$ TPÄ

Wie bei Versuch 5 werden 6,2 mMol $(TPÄ)_2Co(BBr_2)_2$ mit 1,85 g (6,2 mMol) Me_2PbCl_2 umgesetzt und das Reaktionsgemisch entsprechend aufgearbeitet.

Ausbeuten: 0,95 g (27% d.Th.) $Me_2Pb(BBr_2)_2$, Zers. 48° C
1,43 g (17% d.Th.) $Me_2Pb(BBr_2)_2 \cdot 2$ TPÄ, Zers. 102° C

Analysen:

$Me_2Pb(BBr_2)_2$	$C_2H_6B_2Br_4Pb$ (578,58)			
B:	43,5 mg	3,43 ml 0,03198 n NaOH	3,68%	3,77%
Br:	30,2 mg	7,27 ml 0,02498 n $AgNO_3$	54,82%	55,85%
Pb:	1,5 mg	Ext.: 0,0214	32,92%	36,11%
$Me_2Pb(BBr_2)_2 \cdot 2$ TPÄ	$C_{54}H_{54}B_2Br_4P_4Pb$ (1375,42)			
B:	66,4 mg	3,88 ml 0,02406 n NaOH	1,52%	1,58%
Br:	18,4 mg	1,84 ml 0,02498 n $AgNO_3$	19,90%	23,38%
Pb:	1,7 mg	Ext.: 0,0110	14,71%	15,16%

Versuch 7: Darstellung von Ph_3PbBBr_2 und $Ph_3PbBBr_2 \cdot 2$ TPÄ

Wie in Versuch 5 wurden 6,2 mMol $(TPÄ)_2Co(BBr_2)_2$ mit 5,9g (12,4 mMol) Ph_3PbCl umgesetzt.

Ausbeuten: 0,75 g (10% d.Th.) $Ph_3Pb(BBr_2)$, Zers. 54° C
0,93 g (5% d.Th.) $Ph_3PbBBr_2 \cdot 2$ TPÄ, Zers. 95° C

Analysen:

Ph_3PbBBr_2	$C_{18}H_{15}BBr_2Pb$	(608,18)		
B: 43,5 mg	3,43 ml 0,03198 n NaOH		3,68%	3,77%
Br: 58,7 mg	6,41 ml 0,02498 n $AgNO_3$		21,75%	26,23%
Pb: 26,1 mg	Ext.: 0,3706		32,95%	33,96%
$Ph_3PbBBr_2 \cdot 2$ TPÄ	$C_{70}H_{63}BBr_2P_4Pb$	(1405,02)		
B: 66,4 mg	3,88 ml 0,02406 n NaOH		1,52%	1,58%
Br: 73,6 mg	3,93 ml 0,02498 n $AgNO_3$		10,78%	11,36%
Pb: 26,5 mg	Ext.: 0,1549		13,21%	14,74%

Versuch 8: Darstellung von $Ph_2Pb(BBr_2)_2$ und $Ph_2Pb(BBr_2)_2 \cdot 2$ TPÄ

Wie in Versuch 5 wurden 5,8 mMol $(TPÄ)_2Co(BBr_2)_2$ mit 2,5 g (5,8 mMol) Ph_2PbCl_2 umgesetzt.

Ausbeuten: 0,5 g (12% d.Th.) $Ph_2Pb(BBr_2)_2$, Zers. 56° C
0,7 g (8,5% d.TH.) $Ph_2Pb(BBr_2)_2 \cdot 2$ TPÄ, Zers. 90° C

Analysen:

$Ph_2Pb(BBr_2)_2$	$C_{12}H_{10}B_2Br_4Pb$	(702,72)		
B: 14,9 mg	1,74 ml 0,02406 n NaOH		3,02%	3,10%
Br:29,0 mg	6,31 ml 0,02498 n $AgNO_3$		43,29%	45,82%
Pb:30,4 mg	Ext.: 0,3706		28,28%	29,70%
$Ph_2Pb(BBr_2)_2 \cdot 2$ TPÄ	$C_{64}H_{58}B_2Br_4P_4Pb$	(1499,56)		
B: 35,4 mg	1,85 ml 0,02406 n NaOH		1,36%	1,45%
Br: 43,9 mg	4,57 ml 0,02498 n $AgNO_3$		20,07%	21,40%
Pb: 30,9 mg	Ext.: 0,1785		13,12%	13,87%

Versuch 9: Bromspaltung von Ph_3PbBPh_2

374,1 mg (0,619 mMol) Ph_3PbBPh_2 wurden in Benzol gelöst und mit einer frisch bereiteten Lösung von 0,847 g Br_2 in 100 ml Benzol (0,0529 mMol) titriert. Durch die Eigenfarbe vom Ph_3PbBPh_2 (gelb-orange) blieb während der Titration die Lösung orange, aber schon nach der ersten Zugabe von Br_2-Lösung fiel ein farbloser Niederschlag

aus. Nach Zugabe von 11,8 ml Br_2-Lösung schlug die Farbe der Lösung von orange nach farblos um. Das entspricht einem Verbrauch von 0,624 mMol Br_2. Nach Zugabe von einigen weiteren Tropfen Br_2-Lösung blieb die Lösung leicht gelb gefärbt. Der Niederschlag wurde abgefrittet und durch Schmelzpunkt und IR-Spektrum als Ph_3PbBr charakterisiert (Fp.: 163-166° C Lit.[22]: 166° C).
Die Lösung wurde bis auf wenige Milliliter eingeengt und das entstandene Ph_2BBr ^{11}B-NMR-spektroskopisch nachgewiesen (δ -66 ppm, Lit.[2] δ -68 ppm).

Literaturverzeichnis

1) G. Schmid und H. Nöth, Chem. Ber. 100, 2899 (1967).
2) H. Schäfer, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1968.
3) H. Nöth, H. Schäfer und G. Schmid, Angew. Chem. 81, 530 (1969).
4) H. Nöth und G. Schmid, Allgem. prakt. Chem. 17, 610 (1966).
5) D.H. Whiffen, J. Chem. Soc. 3150 (1956).
6) Siehe Kapitel VI.
7) Siehe Kapitel IV.
8) Siehe Kapitel V.
9) F.K. Butcher, W. Gerrard, M. Howaith, E.F. Mooney und H.A. Willis, Spectrochim. Acta 19, 905 (1963).
10) B. de Mandirola, O. und J.F. Westerkamp, Spectrochim. Acta 21, 1101 (1965).
11) J.C. Lockhart, Spectrochim. Acta 24A, 1205 (1968).
12) J.C. Lockhart, J. Chem. Soc. 1197 (1962).
13) K. Shimizu und H. Shingu, Spectrochim. Acta 22, 1999 (1966).
14) R.L. Amster und R.C. Taylor, Spectrochim. Acta 20, 1487 (1964).
15) R.C. Osthoff, C.A. Brown und F.H. Clarke, J.An.Chem. Soc. 73, 4045 (1951).
16) H.B. Kuhnhen, Dissertation, Universität Marburg, 1969
17) D.W. Aubreg, M.F. Lappert und H. Pyszora, J. Chem. Soc. 1931 (1961).
18) L.J. Bellamy, W. Gerrard, M.F. Lappert und R.C. Williams, J. Chem. Soc. 2412 (1958).
19) J.C. Lockhart, J. Chem. Soc. A, 1552 (1966).
20) H.F. Shurvell und A.J. Faniran, Can. J. Chem. 46, 2081 (1968).
21) R.J.H. Clark, A.G. Davies und R.J. Puddephat, J. Am. Chem. Soc. 90, 6923 (1968).
22) R.J.H. Clark, A.G. Davies und R.J. Puddephat, Inorg. Chem. 8, 457 (1969).

Kapitel III

Infrarot - Spektren einiger Borylstannane

1) Inhaltsübersicht

Die IR-Spektren der Borylstannane $Me_2Sn(BPh_2)_2$, $MeSn(BPh_2)_3$, $Sn(BPh_2)_4$, $Me_2Sn(BBr_2)_2 \cdot 4$ TPÄ, $MeSn(BBr_2)_3 \cdot 4$ TPÄ und $Sn(BBr_2)_4 \cdot 4$ TPÄ wurden aufgenommen und zugeordnet. Dabei zeigte sich, daß bei den TPÄ-Addukten der Phosphor sowohl an das Bor koordiniert als auch an das Zinn.

2) Diskussion der Ergebnisse

Im Laufe der letzten Jahre wurde eine Reihe von Stannylboranen dargestellt und zwar folgende Verbindungstypen: $R_3SnBX_n(NMe_2)_{2-n}$ (mit n = 0 und 1) [1,2], $Me_nSn(BPh_2)_{4-n}$ (n = 0-3) [3,4] und $Me_nSn(BBr_2)_{4-n} \cdot m$ TPÄ (für n = 0-2, m = 4 und für n = 3 ist m = 3)[4]. Die IR-Spektren dieser Verbindungen sind bisher noch nicht näher diskutiert worden. Zum Vergleich der IR-Spektren dieser Verbindungen mit denen der in Kapitel II beschriebenen Organylplumbylboranen ist es hier sinnvoll, die Spektren der beiden letzten Verbindungstypen, die aus Me_nSnBr_{4-n} und $(TPÄ)_2Co(BX_2)_2$ [4-6] (mit X = Ph und Br) dargestellt werden, zu untersuchen und zuzuordnen (vgl. Tabelle 7). Bei den Boryl-Stannan-TPÄ-Addukten werden hauptsächlich die Banden des TPÄ's beobachtet, dessen Phenylschwingungen ebenso wie bei den anderen Verbindungen nach

D. H. Whiffen zugeordnet werden [7,8]. Auch bei den Diphenylboryl-stannanen dominieren analog zu den Diphenylborylplumbanen im IR-Spektrum die Phenylschwingungen.

a) CH - Schwingungen

Die CH-Valenzschwingungen der Phenylgruppen liegen in dem dafür bekannten Bereich von 3010 - 3080 cm^{-1} und werden, da sie lagekonstant sind, nicht weiter diskutiert. Bei den ß(CH)- und γ(CH)-Schwingungen treten ebenfalls kaum Veränderungen auf, außer bei den fγ(CH)-Schwingungen, die beim TPÄ stärker aufgespalten und intensiver (vs) sind als die der BPh_2-Gruppen, die meistens als zwei mittelstarke bis starke Banden bei 749 $\mp$ 1 cm^{-1} und 743 $\mp$ 1 cm^{-1} auftreten [9-12].

b) C-C-Schwingungen

Bei den C-C-Schwingungen werden die größten Frequenzverschiebungen zwischen BPh und PPh-Gruppen bei den X-Sens-Schwingungen und bei den k, l und in schwächerem Maße bei m ν(CC)-Schwingung beobachtet. Die k ν(CC)-Schwingung liegt für PPh bei 1583 bis 1586 cm^{-1} und für BPh bei 1601 bis 1604 cm^{-1}. Etwa ebenso groß ist die Differenz bei der l ν(CC)-Schwingung (1568-1579 cm^{-1} zu 1590-1591 cm^{-1}), wogegen die m ν(CC)-Schwingung im Bereich 1477-1483 cm^{-1} für die intensivste Bande bei PPh und 1477-1483 cm^{-1} bei den BPh-Verbindungen wesentlich dichter zusammenliegen. In der Intensität der Banden besteht ein wesentlicher Unterschied. Bei den PPh-Verbindungen sind die Banden der k und l ν(CC)-Schwingungen schwach, aber die m ν(CC)-Schwingung stark,

wogegen bei den BPh-Verbindungen die Schwingungen k und besonders l (CC) stark und m (CC) schwach absorbieren[8]. Die Lage der X-Sens.-Schwingungen ist die gleiche wie bei den in den übrigen Kapiteln beschriebenen Verbindungen. Interessanterweise liegt die intensivste Bande der y-X-Sens.-Schwingung bei 527-530 cm^{-1}. Bekannterweise (vgl. Kapitel VI) sind die y-X-Sens.-Schwingungen von $YBBr_2$-TPÄ-Addukten in dem Bereich von 499-509 cm^{-1} zu beobachten. Dagegen tritt diese Schwingung bei Verbindungen, bei denen eine koordinative P-Sn-Bindung wie z.B. bei $SnBr_2$·TPÄ vorliegt, in dem Bereich von 520-529 cm^{-1} auf. Diese Werte zeigen, daß ein P-Sn-Koordination bei den TPÄ-Addukten der Dibromborylstannane vorliegen sollte, und zwar ähnlich wie es bei den entsprechenden Organylplumbyl-boranen formuliert wurde.

c) BC- und BBr-Schwingungen

Die Lage der BC-Schwingungen der Verbindungen $Me_nSn(BPh_2)_{4-n}$ liegt in dem bereits beschriebenen Bereich von 1271-1281 cm^{-1} für ν_{as} (BC_2) und bei 1180-1188 cm^{-1} für die ν_s (BC_2)-Schwingung [8) 11-15].

Da in allen untersuchten Verbindungen auf Grund der obigen Ausführung vierbindiges Bor vorliegt, finden sich die BBr-Schwingungen bei 660-686 cm^{-1} und nicht im Bereich von 800-890 cm^{-1} [8) 12-18]. Hierauf wird in Kapitel VI ausführlicher eingegangen.

Tabelle 7

IR-Spektren von $Sn(BBr_2)_4 \cdot 4$ TPÄ (a), $MeSn(BBr_2)_3 \cdot 4$ TPÄ (b), $Me_2Sn(BBr_2)_2 \cdot 4$ TPÄ (c), $Sn(BPh_2)_4$ (d), $MeSn(BPh_2)_3$ (e) und $Me_2Sn(BPh_2)_2$ (f).

	a	b	c	d	e	f
k ν(CC)	1583vw	1586w	1583vw	1601w-m	1603sh	1604sh
l ν(CC)	1586w	1571vw	1579vw	1590m	1590m	1591m
m ν(CC)	1479m	1483sh	1482sh	1494vw	1496vw	1488sh
	1472sh	1478m	1477m	1483w	1482vw	1474vw
	1454sh	1468sh	1469sh			
n ν(CC)	1437sh	1438sh	1437sh	1437sh	1433m	1432m
	1429s	1434s	1431s-vs	1430s	1428sh	
	1423sh		1424sh			
	1418sh					
	1409sh	1406w	1402vw			
ν(BO)					1393sh	1390sh
				1386w	1382sh	
				1365w	1368sh	
				1348m	1346m-s	
o ν(CC)	1332vw	1332vw	1332vw	1332m		1332sh
	1302w	1306w	1306w	1307w	1310w	1314w-m
$\nu_{as}(BC_2)$				1278w	1281w	1271w-m
e ß(CH)			1257w	1260w	1267w	1256sh
q X-Sens. (BPh)	1234vvw		1232vw	1236m	1236m	1236m
a ß(CH) u. $\nu_s(BC_2)$	1194sh	1196sh				
	1181w	1183w	1182w	1180w	1183w	1188w
		1176sh				
c ß(CH)	1155w	1158w	1154vw	1154vw	1157w	1160vw
		1119sh				
	1114sh	1113w-m	1111sh			1109
	1107sh					
q X-Sens. (PPh)	1090s	1094m-s	1089s	1094vw	1090vw	
		1086				
d ß(CH)	1069sh	1068sh	1068sh	1068sh	1074vvw	1072vw
		1043sh				

Tabelle 7 Fortsetzung

	a	b	c	d	e	f
b ß(CH)	1023w	1026w	1023w	1025w-m	1027w-m	1029w-m
p-ring	997m	998m	996m	997m	997w-m	999m
		966m			990sh	991sh
j γ(CH)	962vw	964sh	964m	978vw	978sh	979vw
h γ(CH)	938vvw	920vw		936w	936w	938w-m
i γ(CH)	909vw	911vw	909vw	899w	898w	900w
				884m	884m-s	867m-s
	872w-m	875w-m	873vw	965sh		
(CH)	844w	848w	848w	848sh		
2 w?	811sh		814sh	820sh		
	803sh	804w-m	802sh	800w-m	800w	804w
	798w-m		796m			
	792sh					
g γ(CH_3) ?		768sh	772w	770w	773m	776m
f γ(CH)	744sh	747sh	743sh	748m-s	749m-s	750s
	739sh	740sh	735s-vs	742m-s	743m-s	744s
	734s	737s-vs	731sh			732sh
			722sh			
r X-Sens.	714sh	719sh	714sh			
		701sh				
v ∢(CC)	693sh	691vs	693sh			
ν(BBr)	686vs	685vs	686vs			
	682vs	679vs	677vs			
	667sh	667sh	666sh			
	655sh	658sh	653sh			
					670sh	671sh
y X-Sens. (BPh)				651w	654w	651w
				638m	639m	640m-s
					624vw	624vw
s α (CCC)	614w	615w	613w	614w	619vw	618vw
$\nu_{as}(SnB_2)$?				600m-s	604m	603m-s
$\nu_{as}(SnC_2)$?		587w	585w		581m	583sh
				579w	558sh	558sh
t X-Sens. (BPh)				518vw	523vvw	518w-m
	527vs	530vs	527s-vs			492vw
	503s	507s	504m			481w
y X-Sens. (PPh)	482sh	486m	583sh			460w
	473m	475s	574m			
	463sh	460sh				

Tabelle 7 Fortsetzung

	a	b	c	d	e	f
t X-Sens (PPh)	442w-m	444w-m	446w	447vw		
	433w-m	437sh	430sh			
	417w-m	418w	416w			
	408sh					
ν_s (SnB_2)?				403w	404w	408w
w $\emptyset$(CC)	390sh	389vw	383w			
	383vw	377vw	374w			

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach und vw = sehr schwach und sh = Schulter

d) SnB- und SnP-Schwingungen

Die Lage der B-Sn-Valenzschwingung ist bisher nicht lokalisiert worden. Auf Grund der Zuordnung der meisten Schwingungen lassen sich unter Umständen die symmetrische und die antisymmetrische Sn-B-Valenzschwingung in den Verbindungen $Me_nSn(BPh_2)_{4-n}$ relativ lagekonstant bei 403-408 cm^{-1} (ν_s) und 600-604 cm^{-1} (ν_{as}) vermuten. Verglichen mit SnC-Schwingungen bei Alkylstannanen (ν_s (SnC_2) 510 cm^{-1} und ν_{as}(SnC_2) ca. 550 cm^{-1}) erscheint diese Zuordnung vertretbar. Daß diese Banden bei den TPÄ-Addukten der Dibromborylstannane nicht auftreten, ist verständlich, da in diesen Verbindungen sp^3-hybridisiertes Bor vorliegt. Die Sn-P-Valenzschwingung sollte nicht mehr in dem vermessenen Bereich liegen. Man kann erwarten, daß die Sn-P-Valenzschwingung im gleichen Bereich wie die Sn-Cl-Schwingung, also um 300 cm^{-1} auftritt. Da in den TPÄ-Addukten eine koordinative

Sn-P-Bindung vorliegt, könnte die entsprechende Absorption bei noch kleineren Frequenzen liegen.

3) Experimentelles

Die Darstellung der untersuchten Verbindungen erfolgte aus Me_nSnBr_{4-n} und $(TPÄ)_2Co(BPh_2)_2$ bzw. $(TPÄ)_2Co(BBr_2)_2$ [3)4)]. Die IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge mit einem Perkin Elmer 225 IR-Gitter-Spektrometer aufgenommen.

Literaturverzeichnis

1) H.Nöth und K.H. Hermannsdörfer, Angw. Chem. 76, 377 (1964).
2) K.H. Hermannsdörfer, Dissertation, Universität Münchchen, 1965.
3) H. Nöth, H. Schäfer und G. Schmid, Angw. Chem. 81, 530 (1969).
4) H. Schäfer, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1968.
5) H.Nöth und G. Schmid, Allgem. prakt. Chem. 17, 610 (1966).
6) G. Schmid und H. Nöth, Chem. Ber. 100, 2899 (1967).
7) D.H. Whiffen, J.Chem. Soc., 1350 (1956).
8) Siehe Kapitel VI.
9) E.W. Abel, W. Gerrard und M.F. Lappert, J. Chem. Soc. 3833 (1957).
10) W.Gerrard, E.F. Mooney und H.A. Willis, J. Chem. Soc. 3153 (1961).
11) L.J. Bellamy, W.Gerrard, M.F. Lappert und R.C. Williams, J. Chem. Soc. 2412 (1958).
12) F.K. Butcher, W. Gerrard, M. Horwaith, E.F. Mooney und H.A. Willis, Spectrochim. Acta 19, 905 (1963).
13) J.C. Lockhart, Spectrochim. Acta 24A, 1205 (1968).
14) J.C. Lockhart, J.Chem.Soc. A, 1552 (1966).
15) A. Meller, Organomet. Chem. Rev. 2, 1 (1967).
16) A.J. Banister, N.N. Greenwood, B.P. Strangham und J. Walker, J. Chem. Soc. 995 (1964).
17) J.C. Lockhart, J. Chem. Soc. 1197 (1962).
18) K. Shimizu und H. Shingu, Spectrochim. Acta 22, 1999 (1966).
19) R.L. Amster und R.C. Taylor, Spectrochim. Acta 20, 1487 (1964).
20) P.G. Davies, Goldstein und Willis, Inorg. Nucl. Chem. Lettr. 3, 249 (1967).
21) Greenwood und Wade, J. Chem. Soc. 1130 (1960).
22) A.R. Katritzky, J. Chem. Soc. 2049 (1959).
23) J.A. Blau, W, Gerrard, M.F. Lappert, B.A. Mountfield und H.A. Pyszora, J. Chem. Soc. 380 (1960).

24) Dandegaonker, W. Gerrard und M.F. Lappert, J. Chem. Soc. 2872 (1957).
25) J.A. Faniran und H.F. Shurvell, Can. J. Chem. 46, 2089 (1968).
26) H.F. Shurvell und J.A. Faniran, Can. J. Chem. 46, 2081 (1968).
27) K. Nakaniski, IR-Absorption Spectroskopy, Holden Day, San Francisco, 1964, Seite 20.
28) W.J. Lehmann, C.O. Wilson, J. und I. Shapiro, J. Chem. Phys. 28, 777 (1958).
29) W.J. Lehmann, C.O. Wilson und I. Shapiro, J. Chem. Phys. 34, 783 (1961).
30) W.F. Edgell und C.H. Ward, J. Molec. Spectr. 8, 343 (1962).

Kapitel IV

Reaktionen von Bis(tetraphenyldiphosphinoäthan)-kobaltdibromid mit Arylborhalogeniden und Bortribromid

1) Inhaltsübersicht

Die Reaktion von $(TP\ddot{A})_2CoBr_2$ mit Arylborhalogeniden und Bortribromid wurde ^{11}B-NMR-spektroskopisch verfolgt, und die Reaktionsprodukte $(TP\ddot{A})_2CoBr_2 \cdot 2\ R_nBX_{3-n}$ wurden charakterisiert. Die IR-Spektren dieser Verbindungen wurden aufgenommen und interpretiert.

2) Einleitung

Analog zu den oxidativen Additionen [1-5] von Arylborhalogeniden und Borhalogeniden an Übergangsmetall-Komplexen niedriger Wertigkeitsstufe ist auch von Interesse, ob bei Kobalt-(II)-Komplexen ähnliche Reaktionen auftreten können. Deshalb werden als Beispiel Die Reaktionen von $(TP\ddot{A})_2CoBr_2$ mit BBr_3, $PhBBr_2$, Ph_2BBr und Ph_2BCl untersucht. Als potentielle Konkurrenzreaktionen wären Adduktbildung mit dem Phosphinliganden und Anionenbildung ($R_nBX_{4-n}^-$) mit dem Halogen des Komplexes außer einer Oxidation des Co(II) zu Co(III) denkbar.

3) Diskussion der Ergebnisse

Der Reaktionsablauf der Umsetzung von $(TPÄ)_2CoBr_2$ mit den genannten Borhalogeniden wurde durch ^{11}B-NMR-Messungen verfolgt. Dabei wurde festgestellt, daß bei allen Reaktionen sofortige Umsetzung stattfand, da die ^{11}B-NMR-Signale der freien Borhalogenide schon bei der ersten entnommenen Probe, ca. 5 Minuten nach Reaktionsbeginn, nicht mehr beobachtet wurde. Statt dessen fanden sich Signale bei der Umsetzung mit BBr_3 bei -20 ppm, mit $PhBBr_2$ bei -29 ppm, mit Ph_2BBr bei -16,5 ppm und mit Ph_2BCl bei -18 ppm. In Tabelle 8 sind die ^{11}B-Werte der Ausgangs- und der Endprodukte angegeben. Bei einer längeren Reaktionskontrolle wurde festgestellt, daß außerdem noch schwache Signale bei dem BBr_3-Produkt bei +15 ppm und bei dem Ph_2BBr-Produkt bei -1,5 ppm auftreten, die durch Adduktbildung der Borkomponente am Phosphin erklärbar sind [6] (vgl. Kapitel I). Das zuletzt genannte Signal war aber nur bei fünffachem Ph_2BBr-Überschuß zu beobachten. Außerdem wurde festgestellt, daß das Ph_2BBr-Reaktionsprodukt in Lösung sehr schnell weiterreagiert, erkenntlich am Auftreten eines zweiten Signals bei -44 ppm. Im Laufe von 36 Stunden war in der Reaktionslösung das Signal bei -16,5 nicht mehr nachweisbar. Eine analoge Signalverschiebung war auch bei der Reaktion von $(TPÄ)_2CoBr_2$ mit Ph_2BCl festzustellen, wenn auch bedeutend schwächer, so daß auch noch nach 36 Stunden das Hauptsignal bei -18 ppm lag.

Tabelle 8

^{11}B-chemische Verschiebung der $(TPÄ)_2CoBr_2$-Bor-Verbindungen

		$(TPÄ)_2CoBr_2$ +			
	in ppm	BBr_3	$PhBBr_2$	Ph_2BBr	Ph_2BCl
Ausgangsprodukte		-39,5	-58,7	-67,0	-64,5
Endpro-	Addukt I	-20	-29	-16,5	-18
dukte	Addukt II	+15	-	-1,5	-
	Sekundär-reaktion	-	-	-44	-44

4) Interpretation der IR-Spektren

Die bei allen TPÄ-Verbindungen enthalten die Spektren der hier besprochenen Substanzen $(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2\ BBr_3$, $(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2\ PhBBr_2$, $(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2\ Ph_2BBr$ und $(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2\ Ph_2BCl$ eine Vielzahl von Banden (Tabelle 9), die aber fast alle dem TPÄ zugeordnet werden können (vgl. Kapitel VI), außer den sehr starken Banden zwischen 679 und 636 cm^{-1}, die den Bor-Halogen-Valenzschwingungen zuzuordnen sind [7-10]. Bei den Phenyl-Bor-Produkten sind außerdem noch die CC-Valenzschwingungen k, l und n in B-Phenyl und P-Phenyl aufgespalten. Somit zeigen die IR-Spektren eindeutig vierbindiges Bor an, auf Grund der Verschiebung der ν(B-Hal)-Schwingung und dem Fehlen der bei sp^2-Bor-Phenylverbindungen sehr starken ν(BC)-Banden bei 1280-1230 cm^{-1} und 1180-1160 cm^{-1} [11-13]. Weiterhin läßt sich aus der Lage der X-Sens.-Schwingungen einiges über die Koordination des TPÄ's aussagen. Bei dem Vergleich der y-X-Sens.-Schwingung der hier untersuchten

Tabelle 9

IR-Spektren von $(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2\ Ph_nBBr_{n-3}$ und $(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2\ Ph_2BCl$ sowie $(TPÄ)_2CoBr_2$ zum Vergleich

Zuordnung	$(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2Ph_2BBr$	$(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2PhBBr_2$	$(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2BBr_3$	$(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2Ph_2BCl$	$(TPÄ)_2CoBr_2$
k_B ν(CC)(a_1)	1600w	1600vw		1599vw	
l_B ν(CC) (b_2)	1594vw			1592vw	
k_P ν(CC)(a_1)	1585w	1582w	1583w	1583w	1589w
l_P ν(CC)(b_2)	1571w	1567w	1571vw	1569w	1575w
m ν(CC)(a_1)	1483sh	1481sh	1482sh	1481sh	1486m
	1477s	1474s	1476s	1477s	
n_B ν(CC)(b_2)	1438sh	1438sh		1438sh	
n_P ν(CC)(b_2)	1435sh				1440s-vs
	1432vs	1432vs	1433vs	1431vs	
2 v ? (A_1)	1409w		1409w	1408w	
w+b ?		1346?w-m			1380vw
o ν(CC)(b_2)	1332w-m	1338w-m	1336w	1334w	
	1325w	1332w			1330vw
w+i? (B_2)	1308w	1310w-m	1308w	1307w	1310w
	1293sh				
	1274 vw			1270vw	
	1271vw				
e ß(CH)(b_2)	1263vw			1257vw	1260w
a ß(CH)(a_1)	1192sh	1194sh	1198sh	1196sh	
	1187w	1186w	1192sh	1186w	1188w
	1182w		1187w-m	1181w	
c ß(CH)(b_2)	1172vw		1160sh	1163vw	1162w
	1156w	1155w	1155w	1154vw	
r+t ? (A_1)	1126sh	1122w	1124sh	1122w	1128sh
r+v ? (B_1)	1112sh		1118sh		
q X-Sens.(a_1)	1096s	1103sh	1102sh		1106w
		1098m-s	1097s	1096s	1098w
	1082sh	1086sh	1086sh	1084s	
d ß(CH)(b_2)	1069w	1069w	1069w	1067w	1070w
	1047vw				
b ß(CH)(b_1)	1034sh	1033sh	1034sh	1033sh	1030w-m
	1024w-m	1023w-m	1026w-m	1024w	

Tabelle 9 Fortsetzung

Zuordnung	$(TPÄ)_2CoBr_2$ •2PhBBr	$(TPÄ)_2CoBr_2$ •2PhBBr$_2$	$(TPÄ)_2CoBr_2$ •2BBr$_3$	$(TPÄ)_2CoBr_2$ •2Ph$_2$BCl	$(TPÄ)_2$ $CoBr_2$
p-ring (a_1)	997m	994w-m	997m	996m	1002w-m
γ(CH)(b_1)	967vw	969w	969vw	968vw	968vw
γ(CH)(a_2)	927vw	927w	927vw	927w	
γ(CH)(b_1)	924vw		918vw	916w	912w
m-s ? (B_1)	874w-m	873w-m	875w	872w	886w
	853vw	854vw	853vw	852vw	853w
γ(CH)(a_2)	842w	844w	842vw	842vw	
w ?	810m	810vw	812w-m	810w-m	815w
γ(CH)(b_1)	746sh	751sh	740vs	748sh	765sh
	739vs	743sh	734sh	739vs	756sh
	732sh	735vs	729sh	733sh	747m-s
				728sh	734m-s
X-Sens.(a_1)	718m	718m-s	718m	720m	714sh
	708sh	704sh	702sh	709sh	704sh
				704sh	
Ø(CC)(b_1)	694vs	696s-vs	698sh	699sh	700vs
	688vs	682vs	693sh	692sh	
			688vs	687vs	680vw
	676sh	675sh	679vs	679vs	
	671vs	671sh	672vs	671vs	
ν(BX)		663sh	666sh	665sh	667vw
(X=Br,Cl)	646m	640sh	647w-m	646w-m	
	636sh				
			628sh		
			625sh		
	613w	612w	618m-s	614vw	620w
α(CCC)(b_2)	603w				
	594sh			592vw	
	590w	575vw			

Tabelle 9 Fortsetzung

Zuordnung	$(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2Ph_2BBr$	$(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2PhBBr_2$	$(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2BBr_3$	$(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot Ph_2BCl$	$(TPÄ)_2CoBr_2$
y X-Sens. (b_1)	527 vs	526vs	528vs	527vs	537s
	517m		514m	513m-s	520m
	512m	510m	504s	504m-s	512sh
	503s		500sh	485sh	480m
	482m	498sh	486sh	479m	
	478sh	473m	478m	468w-m	
	466w-m	467sh	465m		
t X-Sens. (a_2)	442sh	444w	446w	446w	440w
	431sh				
	421w-m	418w	422w	422w	425w
	406vw		403w		
w $\measuredangle$(CC)(a_1)	378vw	380w	380w	380w	288w

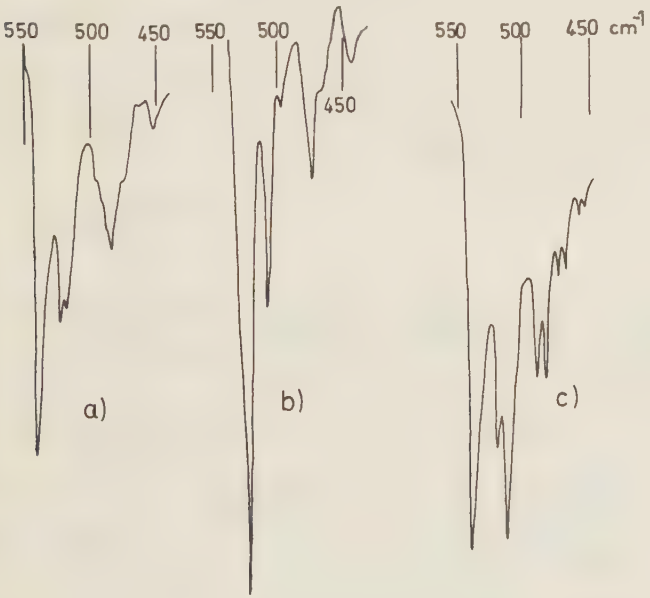
vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach und vw = sehr schwach und sh = Schulter

Verbindungen (526-528 cm^{-1} für die größte Bande) muß zwar festgestellt werden, daß diese Bande für $(TPÄ)_2CoBr_2$ relativ hoch bei 537 cm^{-1} liegt und damit eine Annahme bildet, denn in $(TPÄ)_2CoCl_2$ und Verbindungen wie $(TPÄ)_2CoH$ liegt sie bei 528 bzw. 529 cm^{-1}, ebenso wie in den TPÄ-verbrückten Kobalt-Zinn-Komplexen (vgl. Kapitel VI). Würde das Bor hauptsächlich am Phosphor koordinieren, so müßte dann außer der normalen Bande bei 537 cm^{-1} des $(TPÄ)_2CoBr_2$'s noch eine weitere sehr starke Bande in dem Bereich von 499 bis 519 cm^{-1}, je nach der eingesetzten Bor-Verbindung , z.B. bei BBr_3 bei 499 cm^{-1}

und für $PhBBr_2$ 509 cm^{-1} (vgl. Kapitel VI) auftauchen (Siehe Abbildung 3). Da dieses aber nicht der Fall ist, sondern nur die Banden mit höchster Frequenz die stärksten sind, sprechen auch diese Beobachtungen gegen eine B-P-Koordination.

Abbildung 3

Lagen der y-X-Sens.-Schwingungen in a) $(TPÄ)_2CoBr_2$, b) $(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2\ PhBBr_2$ und c) die graphische Addition der Banden von $(TPÄ)_2CoBr$ und $TPÄ \cdot 2\ PhBBr_2$



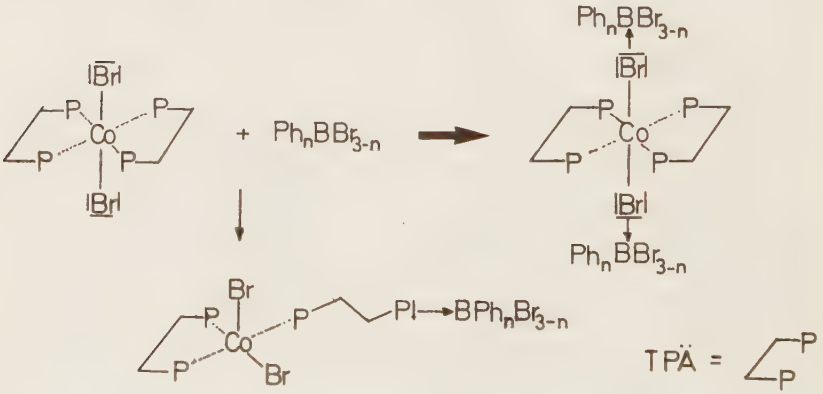
Die Verschiebung der y X-Sens.-Schwingung gegenüber $(TPÄ)_2CoBr_2$ kann erklärt werden, wenn man eine Br-B-Koordination annimmt, da dann die Br-Co-Bindung ge-

schwächt und damit die elektronische Umgebung des Kobalt-Atoms verändert wird.

Die IR-Spektren der Folgeprodukte bei den Reaktionen von $(TPÄ)_2CoBr_2$ mit Ph_2BBr und Ph_2BCl (^{11}B-NMR -44 ppm) rühren eindeutig von Tetraphenyldiboroxid her, das durch starke Banden bei 1362/1330 cm^{-1} ($\nu(BO)$), 1263/1246 cm^{-1} ($\nu_{as}(BC_2)$) und 905/890 cm^{-1} (ß(BOB)) [14-18] gekennzeichnet ist ($\delta^{11}B$: -44 ppm).

5) Reaktionsgleichungen und Strukturen

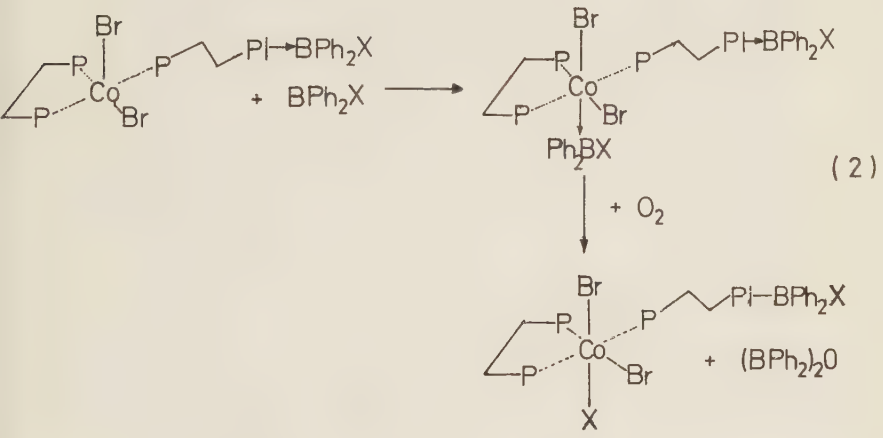
Auf Grund der chemischen und spektroskopischen Charakterisierung der Reaktionsprodukte der Umsetzungen von $(TPÄ)_2CoBr_2$ mit Borhalogeniden läßt sich die Reaktionsgleichung (1) aufstellen.



(1

Außerdem kann angenommen werden, daß bei der Addukt-bildung in Konkurrenz zur Addition am Bromid-Ion des Co-Komplexes in geringer Menge Koordination an einem P-Atom erfolgt. Hierauf weisen die ^{11}B-NMR-Signale

bei +15 und -1,5 ppm hin, während Tetraphenyldiboroxid mutmaßlich über die leicht oxidierbare Ph_2B-Co-Gruppe gebildet wird (^{11}B-NMR-Signale bei -44 ppm) (vgl. Gleichung 2).



(2)

Die Löslichkeit von $(BPh_2)_2O$ ist in Benzol sehr gut, die von $(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2\ Ph_2BBr$ sehr schlecht. Daher ist es verständlich, daß nach 36 Stunden in der Lösung nur noch das ^{11}B-NMR-Signal bei -44 ppm gefunden wird. Dieser zweite Reaktionsablauf wird auch noch durch die Bromanalyse erhärtet, da nach langen Reaktionszeiten der Brom-Wert des Niederschlages größer ist als der berechnete von $(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot Ph_2BBr$ (21,23%) und von $(TPÄ)_2CoBr_2$ (15,75%).

6) Versuchsbeschreibungen

Versuch I: Umsetzung von $(TPÄ)_2CoBr_2$ mit BBr_3

8,5 g (8,5 mMol) $(TPÄ)_2CoBr_2$ wurden in 80 ml Benzol suspendiert und unter Rühren langsam 1,63 ml (17 mMol) BBr_3 hinzugetropft. Nach fünfminütigem Rühren wurden 0,5 ml Lösung entnommen und davon ein ^{11}B-NMR-Spektrum aufgenommen. Unter weiterem Rühren wurde die nächste Probe nach 15 Minuten, dann wurden 5 Proben alle weitere Stunde, eine weitere wurde 15 Stunden und die letzte 36 Stunden nach Reaktionsanfang entnommen und das Spektrum vermessen. Dann wurde der hellgrüne Niederschlag abgetrennt, in Benzol gewaschen und im Ö.V. getrocknet.

Ausbeute: 12,4 g (97,3% d.Th.) $(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2\ BBr_3$ (gelb-grün)

Fp.: Zersetzung ab 145° C

Analysen: $C_{52}H_{48}B_2Br_8CoP_2$ (1515,75)

B:	68,5 mg	3,63 ml 0,0246 n NaOH	1,41%	1,43%
Br:	40,6 mg	8,58 ml 0,0248 n $AgNO_3$	41,82%	42,27%

Versuch II: Umsetzung von $(TPÄ)_2CoBr_2$ mit $PhBBr_2$

Analog zu Versuch I wurden 6,4 g (6,4 mMol) $(TPÄ)_2CoBr_2$ mit 1,9 ml (12,8 mMol) $PhBBr_2$ in 70 ml Benzol umgesetzt.

Ausbeute: 9,1 g (95,4% d.Th.) $(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2\ PhBBr_2$ (gelb-grün)

Fp.: Zersetzung ab 152° C

Analysen: $C_{64}H_{58}B_2Br_6CoP_2$ (1511,13)

B:	65,9 mg	3,39 ml 0,0246 n NaOH	1,39%	1,43%
Br:	42,8 mg	6,87 ml 0,0248 n $AgNO_3$	31,75%	31,63%

Versuch III: Umsetzung von $(TPÄ)_2CoBr_2$ mit Ph_2BBr

Wie in Versuch I wurden 6,7 g (6,7 mMol) $(TPÄ)_2CoBr_2$ mit 2,24 ml (13,4 mMol) Ph_2BBr in 70 ml Benzol umgesetzt.

Ausbeute: 8,5 g (85,5% d.Th.) $(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2\ Ph_2BBr$ (gelb-grün)

Fp.; Zersetzung ab 165° C

Analysen: $C_{76}H_{68}B_2Br_4CoP_2$ (1505,51)

B:	75,7 mg	3,99 ml	0,0246 n NaOH	1,38%	1,43%
Br:	78,6 mg	8,14 ml	0,0250 n $AgNO_3$	20,68%	21,23%

Versuch IV: Umsetzung von $(TPÄ)_2CoBr_2$ mit Ph_2BBr (1:10)

Analog zu Versuch I wurden 0,7 g (0,7 mMol) $(TPÄ)_2CoBr_2$ mit 1,12 ml (7,0 mMol) Ph_2BBr umgesetzt. Nach 2 1/2 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen, da nur ^{11}B-NMR-spektroskopisch festgestellt werden sollte, ob auch P-B-koordinierte Addukte in der Reaktionslösung vorliegen, was in der Tat der Fall war, da außer dem sehr starken Signal von Ph_2BBr bei -65 ppm ein Signal bei - 1,4 ppm erhalten wurde.

Versuch V: Umsetzung von $(TPÄ)_2CoBr_2$ mit Ph_2BCl

Analog zu Versuch I wurden 8,0 g (8,0 mMol) $(TPÄ)_2CoBr_2$ mit 2,2 ml (16 mMol) Ph_2BCl umgesetzt.

Ausbeute: 9,8 g (93,3% d.Th.) $(TPÄ)_2CoBr_2 \cdot 2\ Ph_2BCl$ (gelb-grün)

Fp.: Zersetzung ab 160° C

Analysen: $C_{76}H_{68}B_2Br_2Cl_2CoP_2$ (1416,61)

B:	75,8 mg	4,06 ml	0,0246 n NaOH	1,42%	1,53%
Br:	48,0 mg	2,79 ml	0,0248 n $AgNO_3$	11,49%	11,29%
Cl:	48,0 mg	2,90 ml	0,0248 n $AgNO_3$	5,24%	5,01%

Literaturverzeichnis

1) H. Nöth und G. Schmid, Allgem. prakt. Chem. 17, 610 (1966).
2) G. Schmid und H. Nöth, Zeitschr. Naturf. 20b,1008 (1965).
3) H.B. Kuhnhen, Dissertation, Universität Marburg, 1969.
4) K.F. Krebs, Dissertation, Universität Marburg, 1969.
5) W. Petz, Dissertation in Vorbereitung, Universität Marburg, 1969.
6) H. Schäfer, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1968.
7) R.L. Amster und R.C. Taylor, Spectrochim. Acta, 20, 1487 (1964).
8) J. Goubeau, M. Raatz und H.J. Becher, Z. anorg.allg. Chem., 275, 161 (1954).
9) Greenwood und Wade, J. Chem. Soc., 1130 (1960).
10) A.R. Katritzky, J. Chem. Soc., 2049 (1959).
11) H.F. Shurvell und A.J. Faniran, Can. J. Chem., 46, 2081 (1968).
12) J.C. Lockhart, J. Chem. Soc., A, 1552 (1966).
13) J.C. Lockhart, Spectrochim. Acta, 24A, 1205 (1968).
14) L.J. Bellamy, W. Gerrard, M.F. Lappert und R.C. Williams, J. Chem. Soc., 2412 (1958).
15) J.E. Burch, W. Gerrard, M. Goldstein, E.F. Mooney und H.A. Willis, Spectrochim. Acta, 18, 1403 (1962).
16) Dandegaonker, W. Gerrard und M.F. Lappert, J. Chem. Soc., 2872 (1957).
17) J.A. Faniran und H.F. Shurvell, Can. J. Chem., 46, 2089 (1968).
18) H.F. Shurvell und A.J. Faniran, Can. J. Chem., 46, 2081 (1968).

Kapitel V

Ligandenaustausch bei Triphenylphosphin-diphenylborhalogeniden

1) Inhaltsübersicht

Der Ligandenaustausch bei Triphenylphosphin-diphenylborhalogeniden wurde ^{11}B-NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Endprodukte dieses Austausches $PPh_3 \cdot BPh_3$ und $PPh_3 \cdot BBr_3$ wurden isoliert und charakterisiert.

2) Einleitung

In Kapitel VI,4 werden eine Reihe von Triphenylphosphin- und Tetraphenyldiphosphinoäthan-Halogenborane beschrieben und spektroskopisch untersucht. Diese Verbindungen sind im allgemeinen recht stabil. Umso mehr überraschte, daß die Verbindungen $Ph_3P \cdot Ph_2BX$ eine Sonderstellung einnehmen, denn es wurde gefunden, daß sie in Lösuhg relativ rasch einer Umwandlung unter Austausch der borständigen Liganden unterliegen. Über diese Ligandenaustauschreaktion wird hier berichtet.

3) ^{11}B-Kernresonanzspektren

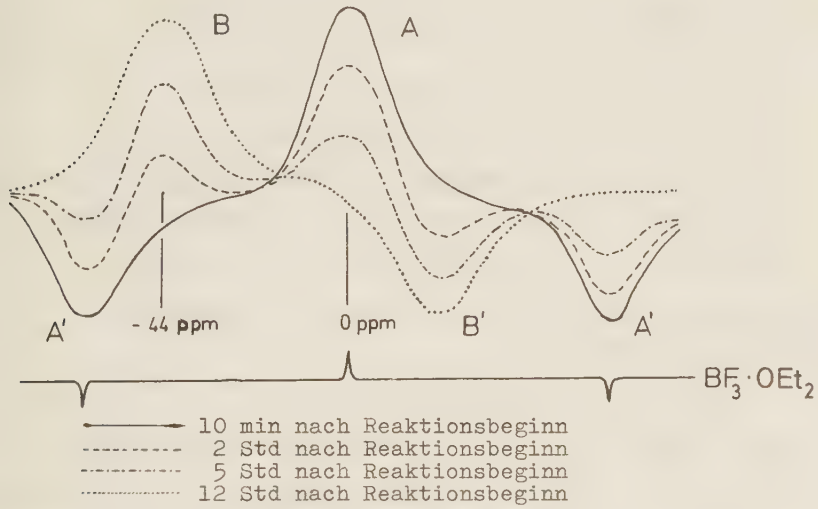
Der Reaktionsverlauf wurde zunächst ^{11}B-kernresonanzspektroskopisch verfolgt für die Verbindungen $Ph_3P{\cdot}BPh_2Br$, $Ph_3P{\cdot}BPh_2Cl$, TPÄ·2 BPh_2Br und TPÄ·2 BPh_2Cl. Da $Ph_3P{\cdot}BPh_2Br$ von diesen Phosphinboranen in Benzol am besten löslich ist und sich am schnellsten verändert, werden die Befunde, die für alle vier Verbindungen analog sind, nur an diesem Beispiel beschrieben.

Werden Proben von analysenreinem und trockenem $Ph_3P{\cdot}BPh_2Br$ in eine Benzol-Chloroform-Mischung eingetragen und gelöst, so wird ein ^{11}B-Signal bei -44 ppm erhalten. Das ursprüngliche Signal der Verbindung bei 0 ppm, das bei der frisch dargestellten Substanz zu beobachten ist, wird nicht mehr gefunden, da die getrocknete und gealterte Substanz nicht mehr genug löslich ist. Die Löslichkeit reicht aber aus, um die Umlagerung zum $Ph_3P{\cdot}BPh_3$ und $Ph_3P{\cdot}BBr_3$ zu ermöglichen. Das BBr_3-Addukt fällt auf Grund seiner geringen Löslichkeit aus der Lösung aus, während sich $Ph_3P{\cdot}BPh_3$ in der Lösung anreichert.

Mißt man aber in regelmäßigen Abständen ein äquimolares Gemisch von Ph_3P und Ph_2BBr in Benzol ^{11}B-kernresonanzspektroskopisch, so verschiebt sich das Signal von Ph_2BBr (-67 ppm[5]) bei Zugabe von PPh_3 sofort zum Signal von $Ph_3P{\cdot}BPh_3$ bei 0 ppm. Mit fortschreitender Zeit sinkt die Intensität dieses Signals, während ein neues bei -44 ppm an Intensität gewinnt und letztlich als einziges beobachtbar bleibt. Abbildung 4 demon-

striert diese Befunde. Das unlösliche Produkt wurde als $Ph_3P{\cdot}BBr_3$ charakterisiert. Aus der Lösung läßt sich $Ph_3P{\cdot}BPh_3$ gewinnen.

Abbildung 4*



4) Infrarot-Spektren

Die hier untersuchten Verbindungen $Ph_3P{\cdot}BPh_2Cl$, $Ph_3P{\cdot}BPh_2Br$, $Ph_3P{\cdot}BCl_3$, $Ph_3P{\cdot}BBr_3$ und $Ph_3P{\cdot}BPh_3$ und die entsprechenden TPÄ-Addukte werden bis auf die zuletzt genannte in Kapitel VI beschrieben. Die im Verlauf dieser Untersuchung aufgenommenen IR-Spektren sind mit jenen identisch.

---

* Das Spektrum von Ph_2BBr wurde nicht mit abgebildet, um die Zeichnung übersichtlich zu halten.

5) Diskussion des Reaktionsablaufs

Auf Grund der vorliegenden Untersuchung zersetzt sich $Ph_3P{\cdot}BPh_2X$ gemäß (1). Diese Beobachtung wäre leicht zu verstehen, wenn auch $Ph_3P{\cdot}BPhBr_2$ disproportionierte. Jedoch sind diese Verbindungen stabil. Folglich kann bei der Zersetzung nach (1) $Ph_3P{\cdot}BPhBr_2$ kein Zwischenprodukt sein.

$$3\ Ph_3P{\cdot}BPh_2Br \longrightarrow 2\ Ph_3P{\cdot}BPh_3 + Ph_3P{\cdot}BBr_3 \qquad (1)$$

Zwischen dem Mono- und Dihalogenoboran-Triphenylphosphin-Addukt muß ein beachtlicher Stabilitätsunterschied bestehen. Dieser scheint in der Lewis-Acidität begründet, denn das einzige ^{11}B-Signal von $Ph_3P{\cdot}BPh_2Br$, das keine BP-Kopplung zeigt, legt ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht

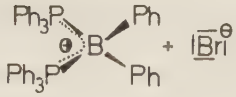
$$Ph_3P{\cdot}BPh_2X \rightleftharpoons Ph_3P + Ph_2BX \qquad (2)$$

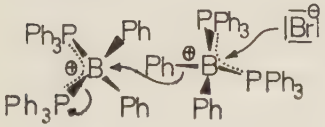
nahe. Danach liegt also in der Lösung von $Ph_3P{\cdot}BPh_2X$ eine endliche Ph_3P-Konzentration vor.

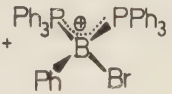
Da Ph_2BBr stark zur Bildung von Boroniumsalzen neigt und da bei Vorversuchen in Chloroform eine sehr schnell verlaufende Umlagerung beobachtet wurde, scheint folgender Mechanismus (3) des Ligandenaustausches plausibel, da er die Bildung von $Ph_3P{\cdot}BPhX_2$ meidet.

Dabei wird vorausgesetzt, daß das postulierte Zwischenprodukt $[(Ph_3P)_2BBrPh]^+$ lang genug stabil ist, um weiter zu reagieren und nur im Gleichgewichtszustand in endlicher Konzentration vorliegt. Außerdem muß angenommen werden, daß dieses Zwischenprodukt die Phenylgruppe überträgt, zumal bei einem Austausch von

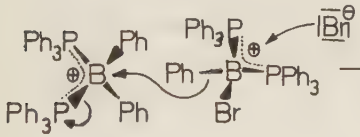
Brom nur die Ausgangsprodukte entstehen würden.

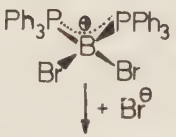
a) $Ph_3P + Ph_3P \cdot BPh_2Br \longrightarrow$  $+ \overline{[BrI]}^{\ominus}$

b) 

$\longrightarrow Ph_3P \cdot BPh_3 +$ 

(3)



$\longrightarrow Ph_3P \cdot BPh_3 +$ 

$PPh_3 + Ph_3P \cdot BBr_3$

Die Unlöslichkeit von $Ph_3P \cdot BBr_3$ in diesem System ist zweifelsohne dafür verantwortlich, daß der Liganden-austausch quantitativ abläuft.

6) Beschreibung der Versuche

Diphenylborbromid -Triphenylphosphin -Addukt

4,9 g (20 mMol) Ph_2BBr wurden zu einer Lösung von 5,2 g (20 mMol) PPh_3 in 100 ml Benzol gegeben. Die entstandene weiße Suspension wurde bei Raumtemperatur gerührt. 10 Minuten nach Reaktionsanfang wurde die erste ^{11}B-Messung vorgenommen. Während der ersten fünf Stunden wurde dann jede Stunde eine weitere ^{11}B-Messung durchgeführt. Eine weitere Probe wurde 7 Stunden nach Reaktionsbeginn und die letzte nach 12 Stunden entnommen und vermessen. Dann wurde das Unlösliche (Fraktion I) abgetrennt. Die Lösung wurde eingeengt und die ausgefallenen weißen Kristalle abgesaugt (Fraktion II). Nach weiterem Einengen bis auf ca. 10 ml wurde die Fraktion III erhalten (weiß).

Fraktion I wurde in 50 ml Cyclohexan aufgenommen und 6 Stunden bei Raumtemperatur digeriert. Dann wurde das Unlösliche (Fraktion IV) abgesaugt. Erneutes Digerieren ergab bei zweimaliger Prozedur Fraktion V und VI.

Ausbeuten:

I : 8,9 g

II: 0,93 g

III: 1,24 g (16,3% d.Th.) $Ph_3P{\cdot}BPh_3$, Fp.: 195-203° C

IV: 4,58 g

V : 2,43 g

VI: 1,89 g (55,6% d.Th.) $Ph_3P{\cdot}BBr_3$, Fp.: 188-191° C

Analysen:

Br:	I :	52,4 mg	11,08 ml	0,0224 n $AgNO_3$	37,92%	
	II :	32,5 mg	2,06 ml	0,0224 n $AgNO_3$	11,36%	
	III:	62,0 mg	-	- -	-	
	IV :	44,8 mg	9,84 ml	0,0224 n $AgNO_3$	39,38%	
	V :	42,6 mg	9,86 ml	0,0224 n $AgNO_3$	41,41%	
	VI :	32,3 mg	8,34 ml	0,0224 n $AgNO_3$	46,29%	46,71%
B :	III:	131,5 mg	8,83 ml	0,0289 n NaOH	2,10%	2,15%
	VI :	89,1 mg	5,64 ml	0,0289 n NaOH	1,98%	2,11%

Literaturverzeichnis

1) M.A. Frisch, H.G. Heal, H. Mackle und I.O. Madden, J. Chem. Soc., 899 (1965).
2) H.B. Kuhnhen, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1967.
3) K.F. Krebs, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1967.
4) H. Schäfer, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1968.
5) H. Vahrenkamp, Dissertation, Universität München, 1967.
6) A.J. Banister, N.N. Greenwood, B.P. Strangham und J. Walker, J. Chem. Soc., 995 (1964).
7) F.K. Butcher, W. Gerrard, M. Howarth, E.F. Mooney und H.A. Wallis, Spectrochim. Acta, 19, 905 (1963).
8) D.H. Whiffen, J. Chem. Soc. 1350 (1956).

Kapitel VI

IR-Spektren einiger Triphenylphosphin- und Tetraphenyldiphosphinoäthan-Boran-Addukte sowie einiger Tetraphenyldiphosphinoäthan-Übergangsmetall-Komplexe

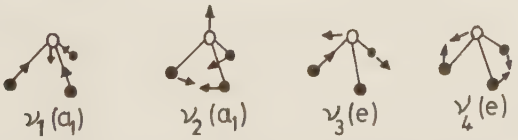
1) Inhaltsübersicht

Die IR-Spektren der Verbindungen PPh_3, TPÄ, $PhBBr_2$, Ph_2BBr, $PhBCl_2$, Ph_2BCl, $PPh_3 \cdot BBr_3$, $PPh_3 \cdot PhBBr_2$, $PPh_3 \cdot Ph_2BBr$, $PPh_3 \cdot BCl_3$, $PPh_3 \cdot PhBCl_2$, $PPh_3 \cdot Ph_2BCl$, $PPh_3 \cdot BH_3$, TPÄ$\cdot 2\ BBr_3$, TPÄ$\cdot 2\ PhBBr_2$, TPÄ$\cdot 2\ Ph_2BBr$, TPÄ$\cdot 2\ BCl_3$, TPÄ$\cdot 2\ PhBCl_2$, TPÄ$\cdot 2\ Ph_2BCl$, $(TPÄ)_2CoBr_2$, $(TPÄ)_2CoCl_2$, $(TPÄ)_2CoH$, $(TPÄ)_2Co$, $(TPÄ)_2Co(BPh_2)_2$, $(TPÄ)_2RuCl_2$, $(TPÄ)_2RhH$, $SnBr_4 \cdot TPÄ$, $Br_2Co(TPÄ)_4 \cdot (SnBr_4)_2$ und $Br_2Co(TPÄ)_4(Me_2SnBr_2)_2$ sind aufgenommen und interpretiert worden. Beim Vergleich der einzelnen Spektren miteinander wurde besonderer Wert gelegt auf die X-Sens.-Schwingungen der Phenylkerne.

2) IR-Spektren von Triphenylphosphin und Tetraphenyldiphosphinoäthan

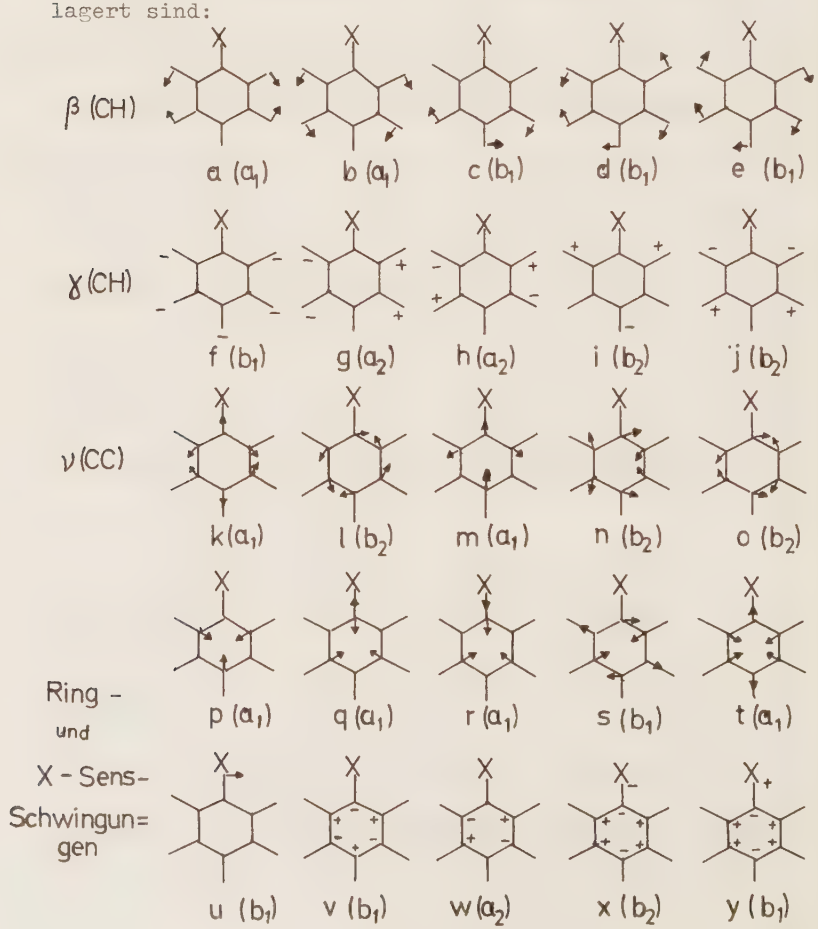
Im Gegensatz zu Tetraphenyldiphosphinoäthan (TPÄ) ist das IR-Spektrum von Triphenylphosphin (PPh_3) [1-3] und von einigen PPh_3-Komplexen [1)4-8)] in der Literatur beschrieben, obgleich zahlreiche TPÄ-Komplexe synthetisiert wurden und TPÄ ein ausgezeichneter Ligand ist.

Zur Interpretation von IR-Spektren, sowohl von TPÄ-Addukten einer Reihe von Boranen als auch von Übergangsmetall-Komplexen, speziell von $(TPÄ)_2Co(BPh_2)_2$, die für die Synthese weiterer Bor-Verbindungen von entscheidender Bedeutung sind, ist die Analyse des IR-Spektrums von TPÄ Voraussetzung. Zur Sicherung der Zuordnungen erwies sich ein Vergleich mit dem IR-Spektrum von PPh_3 und dessen Addukten erforderlich.
Die Normal-Schwingungen des Triphenylphosphins kann man unterteilen in die Schwingungen des Gerüsts PC_3 und denen der Phenylgruppen. Für das PC_3-Gerüst ist C_{3v}-Symmetrie anzunehmen; diese Symmetrie liegt im PPh_3-Molekül vor, wenn die Phenylgruppen parallel oder senkrecht zu den vertikalen Spiegelebenen stehen; bei propellerartiger Anordnung der Phenylgruppen sinkt die Symmetrie auf jene der Punktgruppe C_3 ab, während bei ungleichartiger Verdrillung nur noch C_1-Symmetrie vorliegt.
Im Falle einer C_{3v}-Symmetrie sind für das PC_3-Gerüst die folgenden vier Normalschwingungen zu erwarten:



bei C_3-Symmetrie jedoch durch Aufhebung der Entartung deren sechs.
Die Schwingungen der Phenylgruppen lassen sich am besten mit denen von monosubstituierten Phenylverbin-

dungen vergleichen und diskutieren. Dieser Weg ist bereits mehrfach beschritten worden [2)9-14)]. Im Falle des PPh_3 eignet sich insbesondere ein Vergleich mit Chlorbenzol, da die Massen von Chlor und Phosphor ähnlich sind. D. H. Whiffen [15)] beschreibt für die Halogenbenzole folgende Grundschwingungen, wobei die CH-Valenzschwingungen nicht mit aufgeführt sind, da sie lagekonstant oder aber teilweise mit Kombinationsschwingungen des Types k + m, l + m, k + n usw. überlagert sind:



2 a) Abhängigkeit der Phenylschwingungen vom Substituenten X

Die ß(CH)- und γ(CH)-Schwingungen sind unabhängig von dem Substituenten und zeigen demgemäß keine Veränderungen bei der Variation von X oder der elektronischen Umgebung von X. Eine Ausnahme gilt für die Schwingung f (CH), die im Bereich von 750 cm^{-1} liegt und häufig aufgespalten ist. Es ist anzunehmen, daß die Aufspaltung mit der Anzahl der Phenylkerne am Phosphor zusammenhängt, da bei mehreren Phenylkernen diese im Takt und gegeneinander schwingen können [2)20)]. Dagegen schwingen alle C-Atome der Kerne bei den CC-Valenzschwingungen, d.h. die Bindung C-X wird beansprucht, so daß eine höherfrequente Verschiebung dieser Frequenzen, die in dem Bereich von 1320-1590 cm^{-1} liegen, mit zunehmender Masse von X erwartet werden kann [16)].

Von den Ringschwingungen sollten p, v und w im Gegensatz zu s und t bei verschiedenen Substituenten X im gleichen Bereich absorbieren. Da die Frequenz von t über einen großen Bereich in Abhängigkeit von X variiert, wird t zu den anschließend zu besprechenden X-Sens.-Schwingungen gezählt. Den stärksten Einfluß von X auf die Grundschwingungen des Phenylrestes sollte man bei den fünf Schwingungen q, r, u, x und y erwarten, wobei u am stärksten variieren sollte. Tatsächlich findet man bei diesen Schwingungen (üblicherweise X-Sens.-, von X-Sensetive, genannt) die erwähnte Abhängigkeit von X [1)2)7)15)17)].

2 b) Schwingungen des PC_3-Gerüstes

Nach G. B. Deacon und J. H. S. Green [2] gibt es keine reinen PC-Valenzschwinungen, da bei der PC-Schwingung auch die Phenylkerne mitschwingen, d. h. es werden die X-Sens.-Schwingungen beobachtet. Die von I. Goubeau[3], K. A. Jensen[18] und E. Steger[19] beschriebenen PC-Valenzschwingungen ν_1 = 1090 cm^{-1}, ν_2 = 697 cm^{-1}, ν_3 = 442 cm^{-1} und ν_4 = 541/510 cm^{-1} sind aus der Sicht unserer Betrachtung als q, r, t und y zu benennen. Eine Aufspaltung dieser Banden kann aber ohne weiteres durch das PC_3-Gerüst bedingt sein[2], wie dies auch schon bei Phenylboranen berichtet wurde [20].

2 c) Vergleich der IR-Spektren von PPh_3 und TPÄ

In Tabelle 10 sind die für PPh_3 und TPÄ beobachteten Banden und die getroffenen Zuordnungen aufgeführt. Unter Berücksichtigung der Schwingungsverhältnisse beim PPh_3ist es angebracht, TPÄ ausgehend von den Phenylschwingungen zu interpretieren. Da in diesem Fall die Symmetrie des Moleküls bezogen auf den Phosphor vernachlässigt wird, müssen nur noch die Schwingungen der Äthylenbrücke berücksichtigt werden. Der CC-Valenzschwingung der CH_2-CH_2-Gruppe entsprechen, wie ein eingehender Spektrenvergleich lehrt, die schwachen Banden bei 1294 und 1240 cm^{-1} und die Schultern bei 1450 und 1440 cm^{-1} den $\delta(CH_2)$-Schwingungen. Die CH-Valenzschwingungen der aliphatischen CH_2-Gruppen sind bei 2934 und 2900 cm^{-1} gut zu erkennen.

Tabelle 10

IR-Spektren von PPh_3 und TPÄ in cm^{-1}

Zuordnung	PPh_3	TPÄ
k ν(CC) (a_1)	1579 m	1585 w
l ν(CC) (b_2)	1567 m	1570 vw
m ν(CC) (a_1)	1482 s	1480 m
δ(CH) der C_2H_4-Gruppe		1450 sh
		1440 sh
n ν(CC) (b_2)	1430 s	1430 m
o ν(CC) (b_2)	1326 sh	1330 w
	1321 w	
w + i (B_2)	1306 w-m	1305 w
ν(CC)aliph.		1294 sh
e ß(CH) (b_2)	1276 w	1273 w
	1265 w	
ν(CC) aliph.		1240 sh
a ß(CH) (a_1)	1173 w-m	1185 w
c ß(CH) (b_2)	1156 sh	1162 w
	1151 w-m	
q X-Sens.(a_1)	1086 s	1100 sh
		1083 m
d ß(CH) (b_2)	1065 m	1068 m
b ß(CH) (a_1)	1021 m	1026 m
p-ring (a_1)	996 sh	998 m
	991 m-s	
j γ(CH) (b_1)	983 sh	
h γ(CH) (a_2)	968 w	
i γ(CH) (a_2)	912 m-w	910 w
	908 w	
g γ(CH) (a_2)	849 m	848 w
f γ(CH) (b_1)	751 sh	755 s
	744 sh	744 vs
	738 vs	730 vs
r X-Sens. (a_1)	718 sh	704 sh
v Ø(CC) (b_1)	690 vs	693 vs
		686 sh

Tabelle 10 Fortsetzung

s α(CCC) (b_2)	615 w-m?	
	560 vw	620 sh
	538 m	
y X-Sens. (b_1)	508 vs	508 s
	496 vs	476 s
	487 vs	447 m-s
t X-Sens. (a_1)	428 m	
	417 m	400 w
	404 vw	
w ϕ(CC) (a_2)	396 w	340 w-m

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach und vw = sehr schwach und sh = Schulter

3) IR-Spektren von Phenylbordibromid, Phenylbordichlorid, Diphenylborbromid und Diphenylborchlorid

Die IR-Spektren von $PhBBr_2$, $PhBCl_2$, Ph_2BBr und Ph_2BCl sind schon oft untersucht worden [21-24]. Bezüglich der Zuordnung von Phenylschwingungen und der B-C-Schwingungen bestehen kaum nennenswerte Differenzen zwischen den einzelnen Autoren, wohl aber bezüglich der B-Halogen-Schwingungen. Dieses gilt nicht nur für die verschiedenen Phenyl-Bor-Halogenide, sondern auch für die meisten anderen Verbindungen, die BX_2 oder BX-Gruppen (X = Halogen) enthalten, wie z.B. für HBX_2 [11)14)25-29)], $R_2N\text{-}BX_2$ [30-33)38)], gemischte Halogenide des Types YBX_2 (Y und X = verschiedene Halogenide)[21)34)35)] und Alkyl-Borhalogenide[25)]. Folgende zwei Auffassungen finden sich in der Literatur:

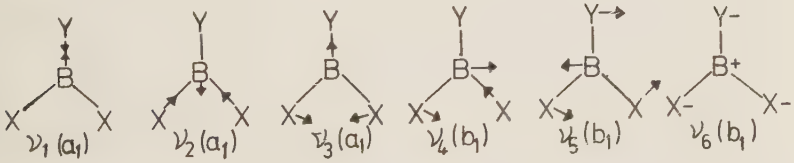
1) Die antisymmetrische und symmetrische B-Halogen-

Valenzschwingungen liegen dicht beisammen, z.B. bei $-BBr_2$ $\nu_{as}(^{10}BBr_2)$ 878, $\nu_{as}(^{11}BBr_2)$ 833, $\nu_s(^{10}BBr_2)$ 852 und $\nu s(^{11}BBr_2)$ 833 [21)28)31)36)37)].

2) Die antisymmetrische Bor-Brom-Valenzschwingung liegt in dem Bereich von 800-900 cm^{-1} und die symmetrische im Bereich von 500 und 600 cm^{-1} [22)27)34)]; für die BCl_2-Gruppe gilt: ν_{as} 910-980 cm^{-1} und ν_s 530-580 cm^{-1} [24)25)30)32-35)38)].

Bei dem erwähnten, gasförmigen $HBCl_2$ und $HBBr_2$ sind die Differenzen zwischen den beiden diskutierten Schwingungen nicht so groß($\nu_{as}(BCl_2)$ 892 cm^{-1}, $\nu s(BCl_2)$ 740 cm^{-1}, $\nu_{as}(BBr_2)$ 770 cm^{-1} und $\nu_s(BBr_2)$ 612 cm^{-1})[28)29)]. Aus diesem Grund sollen an dieser Stelle noch einmal die IR-Spektren der Phenylborchloride und Phenylborbromide diskutiert werden.

Die vier Verbindungen $PhBBr_2$, $PhBCl_2$, Ph_2BBr und Ph_2BCl sind der Punktgruppe C_{2v} zuzuordnen, wobei vorausgesetzt wird, daß die Phenylkerne in der Molekülebene liegen. Für das BXY_2-Gerüst sind folgende Grundschwingungen möglich:



Wenn Y gleich C ist und X gleich Halogen, dann ist $\nu_1 = \nu(BC)$, $\nu_2 = \nu_s(BX_2)$, $\nu_3 = \delta(BX_2)$, $\nu_4 = \nu_{as}(BX_2)$, $\nu_5 = \delta(CBX_2)$ und $\nu_6 = \gamma(CBX_2)$, und wenn Y gleich Halogen und X gleich C ist, gilt $\nu_1 = \nu(BHal)$, $\nu_2 = \nu_s(BC_2)$,

$\nu_3 = \delta(BC_2)$, $\nu_4 = \nu_{as}(BC_2)$, $\nu_5 = \delta(HalBC_2)$ und $\nu_6 = \gamma(HalBC_2)$.

Die Zuordnung der Phenylschwingung erfolgt nach der bei D. H. Whiffen benutzten Nomenklatur [15].

3 a) CH- und CC-Schwingungen

Die CH-Valenzschwingungen im Bereich von 3000 bis 3070 cm^{-1} sind eindeutig zuzuordnen und in Tabelle 11 nicht aufgeführt wie auch die Kombinationsschwingungen h+j, i+h, g+h, g+i und i+f im Bereich von 1660-1950 cm^{-1}, da diese Schwingungen für monosubstituierte Phenylverbindungen konstant sind.

Von den CC-Valenzschwingungen verschieben sich die Schwingungen k, l, m, n und o nach höheren Frequenzen im Vergleich zu den entsprechenden Schwingungen bei Phenylphosphinen. Es sollten auf Grund der geringeren Masse des Bors Verschiebungen zu niedrigeren Frequenzen erwartet werden. Diese Unstimmigkeit dürfte durch die Elektronenlücke beim Bor und der dadurch möglichen Rückbindung von dem π-System der Phenylkerne erklärt werden. Dagegen bleiben die ß-CH- und γ-CH-Schwingungen relativ konstant. Von den X-Sens.-Schwingungen liegen in dem vermessenen Bereich nur q und r, wobei q der Bande bei 1224 bzw. 1240 cm^{-1} zugeordnet wurde [22)24)] und r der Bande bei 702 bis 707 cm^{-1} [22)].

3 b) B-C-Schwingungen

Entsprechend den Arbeiten von J.C. Lockhart[16)39)] wurden den B-C-Schwingungen Frequenzen in dem Bereich von 1224-1252 cm^{-1} zugeordnet. Im Gegensatz zu J. C. Lockhart konnte bei den eigenen Untersuchungen eine Isotopenaufspaltung beobachtet werden: $\nu(^{10}BC)$ 1246 cm^{-1}, $\nu(^{11}BC)$ 1224 cm^{-1} in $PhBBr_2$ und $\nu(^{10}BC)$ 1252 cm^{-1} und $\nu(^{11}BC)$ 1228 cm^{-1} in $PhBCl_2$. Bei den Diphenylborhalogeniden wurden für $\nu_{as}(^{10}BC_2)$ 1280 cm^{-1}, $\nu_{as}(^{11}BC_2)$ 1266 cm^{-1}, $\nu_s(^{10}BC_2)$ 1172 cm^{-1} und $\nu_s(^{11}BC_2)$ 1158 cm^{-1} für Ph_2BCl und für Ph_2BBr $\nu_{as}(^{10}BC_2)$ 1280, $\nu_{as}(^{11}BC_2)$ 1265 cm^{-1} und $\nu_s(^{10}BC_2)$ 1175 cm^{-1} und $\nu_s(^{11}BC_2)$ 1165 cm^{-1} gefunden. Diese Isotopenaufspaltung sichert die Zuordnung dieser Banden als BC-Valenzschwingungen.

3 c) B-Halogen-Schwingungen

Wie schon bei anderen Autoren[22)24)30)32-34)38)] ist auch in dieser Arbeit der asymmetrischen Bor-Halogen-Valenzschwingung der Bereich von 850 bis 950 cm^{-1} und der symmetrischen der Bereich von 600 bis 640 cm^{-1} zugeordnet. Somit entsprechen die sehr starken Banden bei 944, 910 und 892 cm^{-1} der asymmetrischen und die Banden bei 631 cm^{-1} der symmetrischen Bor-Chlor-Valenzschwingung beim Phenylbordichlorid. Entsprechend wurden die Zuordnungen beim Phenylbordibromid vorgenommen: $\nu_{as}(BBr_2)$ 891, 869, 847 und 812 cm^{-1} und $\nu_s(BBr)$ 608 cm^{-1}. Die Aufspaltung der symmetrischen Schwingungen darf als Isotopenaufspaltung durch ^{11}B, ^{10}B, ^{35}Cl, ^{37}Cl, ^{79}Br und ^{81}Br aufgefaßt werden.

Tabelle 11

IR-Spektren und Zuordnung der beobachteten Banden von $PhBCl_2$, $PhBBr_2$, Ph_2BCl und Ph_2BBr (alle Angaben in cm^{-1})

Zuordnung	$PhBCl_2$	$PhBBr_2$	Ph_2BCl	Ph_2BBr
k ν(CC) (a_1)	1601sh	1604s	1597sh	1595vs
l ν(CC) (b_2)	1593s	1590vs	1587s	
m ν(CC) (a_1)	1488 w	1500w	1489w	1490w
n ν(CC) (b_2)	1434s	1440s	1430s	1430s
			1380vw	1390w
	1365w		1365vw	
	1347w-m	1347vw	1342w	1330w
o ν(CC) (b_2)	1310w-m	1322w	1308m	1305sh
e ß(CH) (b_1)	1272m	1283w	1293sh	1280*
$\nu(^{10}BC_2)$ (b_1)			1280sh	1280vs
$\nu(^{11}BC_2)$ (b_1)			1266vs	1265vs
$\nu(^{10}BC)$ (a_1)	1246sh	1252sh		
$\nu(^{11}BC)$ (a_1)	1224vs	1228vs		
q X-Sens. (a_1)	1224*	1228*	1247sh	1240sh
aß(CH) (a_1)	1187m	1195s	1185sh	1185sh
$\nu(^{10}BC_2)$ (a_1)			1172 vs	1175sh
$\nu(^{11}BC_2)$ (a_1)			1158sh	1165s
c ß(CH) (b_1)	1159vw	1167vw	1158*	1165*
d ß(CH) (b_1)	1098vw	1080vw	1068w	1065w
b ß(CH) (a_1)	1022vw	1039w	1029w-m	1030w-m
p-ring	998w-m	1003m	997m	995m
j γ(CH) (b_2)	965sh		970vw	970vw
h γ(CH) (a_2)	944m-s*	941vw	943 928vw	925w
$\nu(BX_2)$ (b_1)	945m-s	891m		
	944m-s	869s-vs		
	910vs	847s		
	892s	812vs		
ν(BX) a_1			910m	890m
			892s	880m-s
			885vs	865m-s
				840vs

* Diese Bande ist zweimal benutzt

Tabelle 11 Fortsetzung

Zuordnung	$PhBCl_2$	$PhBBr_2$	Ph_2BCl	Ph_2BBr
i γ(CH) (b_2)	910*	908vw	908w	908sh
g γ(CH) (a_2)	844vw	847*	848	840*
f γ(CH) (b_2)	752s	759s-vs	760s	760s
			743s	740s
r X-Sens. (a_1)	702sh	706sh		707sh
v $\emptyset$(CC) (b_2)	686vs	694vs	690vs	690vs
δ (BC_2) ?			664m	648s
ν (BX_2) (a_1)	631s-vs	608vs		
s α(CCC) (b_1)	614w	612sh	618w-m	615m-s
			609w-m	600m
ß (C_2BX)			598m	585s
oder y X-Sens?			582m	577s
				562s
ß (CBX_2)	560w	540w		
oder t X-Sens?	545w	528w		

*Diese Bande ist zweimal benutzt

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach und vw = sehr schwach und sh = Schulter

4) IR-Spektren von PPh_3- und TPÄ-Addukten mit BBr_3 $PhBBr_2$, Ph_2BBr, BCl_3, $PhBCl_2$, Ph_2BCl und BH_3

In Analogie zu den bereits häufig spektroskopisch untersuchten Amino-boranen $R_3N \cdot BX_3$ [40-44] sind auch schon einige Phosphin-borane $R_3P \cdot BX_3$ [45-60] beschrieben worden. Triphenylphosphin-Boran-Addukte sind allerdings bekannt, aber noch wenig untersucht worden und TPÄ-Boran-Addukte (TPÄ·2 Ph_nBX_{3-n} mit X=Halogen und n= 1 und 2), mit Ausnahme der Addukte TPÄ·2 BX_3 [62], noch gar nicht. Die Adduktbildung ist mit einer starken

Veränderung des IR-Spektrums für das koordinierte Boran verbunden, da dieses eine starke Symmetrieveränderung erfährt[50)55)57)]. Analoges gilt auch für polymere Phosphinoborane des Typs $R_2P\text{-}BX_2$[63)64)]. Aus diesem Grund werden nachfolgend die IR-Spektren von Boran-Addukten des PPh_3 uhd TPÄ hauptsächlich bezüglich der Bor-Halogen-, der BC-, der BP- und der X-Sens.-Schwingungen diskutiert. Die IR-Spektren dieser Verbindungen sind in Tabelle 12 und 13 zusammengestellt.

4 a) CC- und CH-Valenz- und Deformationsschwingungen

Von den ν(CC)-, ß(CH)- und γ(CH)-Schwingungen der PPh_3- und TPÄ-Borane sind nur bei den ν(CC)-Banden Unterschiede zwischen den Schwingungen der Phenylkerne am Phosphor und jenen am Bor aus den in I 2a angeführten Gründen zu erkennen. Die Frequenzen, die den CC-Valenzschwingungen zuzuordnen sind, liegen bei den Bor-Verbindungen höher als bei den Phosphor-Phenylkernen. Eine Verschiebung dieser Schwingungen bei Adduktbildung ist nicht beobachtet worden.

4 b) Ring- und X-Sens.-Schwingungen

Die p-Ringschwingung verschiebt sich kaum (PPh: 996/991 cm^{-1}, BPh: 999/996/987 cm^{-1}), und die Schwingungen v und w verändern sich bei der Addition nicht. Hingegen unterliegen die X-Sens.-Schwingungen der am Phosphor gebundenen Phenylkerne einer starken Änderung; dies ist eine Folge der Umgebungsveränderung am P-Atom. Diese Verschiebungen betragen bei den y X-Sens.-Banden bis

zu 34 cm^{-1} und bei der t X-Sens.-Schwingung bis zu 44 cm^{-1}. Dagegen werden die X-Sens.-Schwingungen q und r wenig beeinflußt (Verschiebungen bis zu 14 cm^{-1} im Extremfall).

4c) Bor-Halogen-Schwingungen

Schon bei Amin-Borhalogenid-Addukten Me_3NBX_3 [43], $Et_3N \cdot BX_3$ [65] und $py \cdot BX_3$ [66][67] (X = Cl, Br) wurde gezeigt, daß die Frequenzen der $\nu_{as}(BCl_2)$-Schwingungen von 993/954 cm^{-1} für BCl_3 [68] auf 738/755 cm^{-1} [36] und bei $\nu_{as}(BBr_3)$-Schwingungen von 856/820 cm^{-1} für BBr_3 auf 706/672 cm^{-1} bei $Me_3N \cdot BBr_3$ [43] absinken. Analoges gilt für $py \cdot BX_3$ ($\nu_{as}(BCl_3)$ = 816 cm^{-1}) [66][67] und für die PJ_3-bzw. P_2J_4-Addukte mit BBr_3 bzw. BJ_3 [50] oder $(R_2P\text{-}BX_2)_n$ [63]. So liegt z.B. in $PJ_3 \cdot BBr_3$ die $\nu_{as}(BBr_3)$-Schwingung bei 682/647 cm^{-1} und in $(Et_2P \cdot BBr_2)_3$ die $\nu_{as}(BBr_2)$-Schwingung bei 620 cm^{-1}. Bei den hier untersuchten Addukten wurden der $\nu_{as}(BCl_2)$-Schwingung die Banden bei 674 und 660 cm^{-1}, $\nu_{as}(BBr_2)$ Banden bei 679, 674 und 662 cm^{-1}, der $\nu(BCl)$-Schwingung solche bei 666 cm^{-1} und $\nu(BBr)$ Banden bei 672 cm^{-1} zugeordnet (vgl. Tabelle 12 und 13).

Tabelle 12

IR-Spektren von PPh_3-Boran-Addukten

Der Index B bzw. P bei den Whiffensymbolen bedeuted, daß die Schwingung zur BPh- bzw. PPh-Gruppe zu zählen ist.

	$PPh_3 \cdot BCl_3$*	$PPh_3 \cdot PhBCl_2$	$PPh_3 \cdot Ph_2BCl$	$PPh_3 \cdot BH_3$**	$PPh_3 \cdot BBr_3$*	$PPh_3 \cdot PhBBr_2$	$PPh_3 \cdot Ph_2BBr$
k_B $\nu(CC)(a_1)$		1603vw	1600vw			1600w	1603sh
l_B $\nu(CC)(b_2)$							1594w
k_P $\nu(CC)(a_1)$	1579vw	1587vw	1585w	1584w	1579w	1579s	1586w
l_P $\nu(CC)(b_2)$	1567vw	1574vw	1572w	1572w	1567vw	1570sh	1573w
m_B $\nu(CC)(a_1)$		1485s					1493s
m_P $\nu(CC)(a_1)$	1481s	1480sh	1482s	1481s	1482s	1475s	1477sh
							1440vs
n_B $\nu(CC)(b_2)$		1438vs	1438sh			1436s	1436sh
n_P $\nu(CC)(b_2)$	1430s	1436vs	1432vs	1434vs	1430vs	1431sh	1427sh
			1428sh				1400w
2 ν (A_1)	1386w	1385w	1396vw	1386w	1383w	1391vw	1382w
o_B $\nu(CC)(b_2)$		1339w	1340vw				
o_P $\nu(CC)(b_2)$	1326w		1330vw	1334w	1329w	1334w	1334vw
w+i (B_2)		1312w	1318vw	1310m		1309w-m	1310vw
	1306w-m		1306vw		1307w	1290vw	1288vw
e ß(CH)(b_2)	1276w	1277vw			1277vw		1267m
	1265w	1265vw	1262w	1273vw		1260vw	1253sh?
			1192sh	1198vw		1191vw	
		1189m	1188m	1183m			1188w-m

Tabelle 12 Fortsetzung

	$PPh_3 \cdot BCl_3$*	$PPh_3 \cdot PhBCl_2$	$PPh_3 \cdot Ph_2BCl$	$PPh_3 \cdot BH_3$**	$PPh_3 \cdot BBr_3$*	$PPh_3 \cdot PhBBr_2$	$PPh_3 \cdot Ph_2BBr$
a ß(CH)(a_1)	1173w-m	1173w	1171m		1172m	1178m	1171w
		1163s	1161vw				1166vw
c ß(CH)(b_2)	1156sh		1158w	1159w-m	1154w-m	1161m	1162vw
	1151w-m		1151vw	1157sh		1150vw	
			1131m	1132m		1134vw	1131w-m
						1118sh	1113m
q X-Sens(a_1)	1100vs	1102sh	1102s	1103vs	1098vs	1102vs	1101m
? $\nu_{as}(BC_2)$		1100vs	1095s			1090sh	1098sh
bzw. ν(BC)		1076sh	1071w			1071vw	1093sh
d ß(CH)(b_2)	1061w	1072sh	1066w	1068sh	1058w	1063vw	1072vw
b ß(CH)(a_1)		1033sh	1028w-m	1055vs		1032m	1031w
	1021w-m	1030w-m	1025w-m	1027s	1021m	1022w	1028w
p-ring (a_1)	996s	999m 996sh	996m	998s	994s	1006vw 996s	1001sh 998m
		987sh	982vw	986sh			
j γ(CH)(b_1)		980sh	974vw	975vw		976vw	982vw
h γ(CH)(a_2)	970vw	973w	961w		972vw	969vw	964vw
		930sh	930vw	928vw			938vw
i γ(CH)(a_2)	912vw	926w	912vw			922vw	921vw
		912m--w				918vw	906vw
$\nu_s(BC_2)$?			887w				890w-m

Tabelle 12 Fortsetzung

	$PPh_3 \cdot BCl_3$*	$PPh_3 \cdot PhBCl_2$	$PPh_3 \cdot Ph_2BCl$	$PPh_3 \cdot BH_3$**	$PPh_3 \cdot BBr_3$*	$PPh_3 \cdot PhBBr_2$	$PPh_3 \cdot Ph_2BBr$
g γ(CH)(a_2)	850w		852w	853m		860w	862w
	845w	842w	840w		845w	843w	
		822w-m	814			832vw	810vw
				794vw			794w
	755sh	772sh		766sh			
	752s	766sh	757sh	761m		762sh	763w-m
f γ(CH)(b_1)	746vs	748vs	750vs	749sh	746vs		752s
	742vs	738sh	740vs	743vs	742vs	743vs	743s
	731sh	730sh	734vs	732vs	740sh	783sh	734s-m
	728m						
	718vs						720m
r X-Sens.(a_1)	710vs	714sh	711sh			716vs	712s-m
	704vs	709vs	704vs	701vs	704vs		704s
			698vs				699vs
v $\emptyset$(CC)(b_1)	690vs	691vs	692vs	690vs	690vs	693vs	696vs
	688sh		688sh		685sh		689sh
	670s	674s	677w		662sh	679sh	681sh
ν(BHal)			666s		648m	674sh	
		660s			620vs	662vs	672m.
							651w
							641w
							636w

Tabelle 12 Fortsetzung

	$PPh_3 \cdot BCl_3$*	$PPh_3 \cdot PhBCl_2$	$PPh_3 \cdot Ph_2BCl$	$PPh_3 \cdot BH_3$**	$PPh_3 \cdot BBr_3$*	$PPh_3 \cdot PhBBr_2$	$PPh_3 \cdot Ph_2BBr$
s α(CCC)(b_2)			626w-m	623s		625sh	622vw
		618m					617w
			611sh				611w
	608w	609w	610ms	in 620 enthalt.?			
ν(BP) ?		603m	600sh	603s		603sh	606s
		583sh	593vw			601w-m	
		579vw	589w-m			577vw	588vw
		534sh?	522vs	542vs		524vs	526s
		518vs	508vs	502vs		498vs	509s
y X-Sens.(b_1)	498vs	511vs	498s	492vs	487vs	488sh	499s
	496vs	507vs	475vw	473s	485vs		488s
		490sh					
δ(BCl_2) ?	446m	467m			445m		
			426w				
		450m	451m	450vw			453w
t X-Sens.(a_1)		444m	430w	438m		437m	431w
	408w	418m	413m	426m	397w-m	422vw	413w
w $\emptyset$(CC) (a_2)			388vw	400vw	391w-m		396vw

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach und vw = sehr schwach und sh = Schulter.

*Die IR-Spektren dieser beiden Addukte wurden freundlicherweise von Herrn H.B. Kuhnhen zur Verfügung gestellt.

**Das IR-Spektrum von diesem Addukt wurde freundlicherweise von Herrn P.V. Rinze zur Verfügung gestellt.

Tabelle 13

IR-Spektren von TPÄ-Bor-Addukten in cm^{-1}

	TPÄ·2BCl$_3$*	TPÄ·2PhBCl$_2$	TPÄ·2Ph$_2$BCl	TPÄ·2BBr$_3$	TPÄ·2PhBBr$_2$	TPÄ·2Ph$_2$BBr
k_B ν(CC) (a_1)		1602w	1600vw		1600vvw	1600vw
l_B ν(CC) (b_2)			1595vw			
k_P ν(CC) (a_1)	1583w	1586w	1583w	1583w	1583w	1584w
l_P ν(CC) (b_2)	1573vw	1574w	1568vw	1570vw	1566vw	1569w
m_B ν(CC) (a_1)		1487sh	1486sh		1486sh	1486m
m_P ν(CC) (a_1)	1482w	1481m	1479m	1482m	1478m	1481m
	1473 w	1438sh				
n_B ν(CC) (b_2)		1436vs	1436s		1436vs	1437vs
n_P ν(CC) (b_2)	1432vs	1431sh	1431s	1433vs	1432sh	1433vs
			1423sh		1423sh	1429sh
	1408m	1418w	1416w	1409m	1414vw	1418w-m
					1406w	
		1365m				
o_B ν(CC) (b_2)		1348m-s				
o_P ν(CC) (b_2)	1322w	1337sh	1336vw	1334w	1335vw	1334w
			1327vw	1327vw	1327vw	1326vw
e ß(CH) (b_2)	1278vw	1275vw	1264w		1267vw	1272sh
			1251w		1256vw	1260w
		1200sh	1198sh	1196sh	1196sh	1194sh
		1190sh				
a ß(CH) (a_1)	1182m	1184w-m	1186w-m	1185m	1186w-m	1186m
		1170vw	1169sh		1168sh	1172m

Tabelle 13 Fortsetzung

	TPÄ·2BCl$_3$*	TPÄ·2PhBCl$_2$	TPÄ·2Ph$_2$BCl	TPÄ·2BBr$_3$	TPÄ·2PhBBr$_2$	TPÄ·2Ph$_2$BBr
		1161m	1159w-m	1157vw	1158m	1156vw
c ß(CH) (b_2)	1158w	1157w-m	1153sh		1154sh	1152vw
			1134w			1139sh
q X-Sens.(a_1)	1128m	1118m	1120w	1117m	1120w-m	1118w-m
und ν(BC_2)?	1098sh	1097sh	1096m		1096w	1099m
bzw. ν(BC)?		1087sh	1080w		1078vw	1078w
d ß(CH) (b_2)		1068w	1066vw	1066vw	1065vw	1068vw
		1032sh	1034w-m		1031vw	1032w
b ß(CH) (a_1)	1021w	1028w-m			1024w	1025w
		1023sh	1023w-m	1023v	1014sh	1013sh
p-ring (a_1)	997m	997m	996w-m	997m	997m	997m
j γ(CH) (b_1)			979vw		984vw	
h γ(CH) (a_2)		972vw	969vw	968vw	972vw	
i γ(CH) (a_2)	914w	917vw	914vw	916vw	918vw	918vw
ν_s (BC_2) ?			906vw		902vw	
g γ(CH) (a_2)		854vw			855vw	855sh
	843vw	837w	843vw	840vw	846vw	
					841vw	
		818w-m			817w	822w
			796w			792w
f γ(CH) (b_1)	758m	758sh	758sh	756sh	763w	754sh
		749s-vs	749m-s		748vs	748sh
	744vs	746sh		743sh		743s

Tabelle 13 Fortsetzung

	TPÄ·2BCl$_3$*	TPÄ·2PhBCl$_2$	TPÄ·2Ph$_2$BCl	TPÄ·2BBr$_3$	TPÄ·2PhBBr$_2$	TPÄ·2Ph$_2$BBr
f γ(CH) (b_1)		738sh	738s	736vs	734s	734s
	732vs	734s-vs				
		728s-vs	725vs		724s	722s
	710sh	712sh		712w-m		713s
r X-Sens. (a_1)	707vs		703vs			708sh
	703vs	703vs	695sh		699vs	700vs
			690vs		690vs	693sh
v $\emptyset$(CC) (b_1)	682vs	686vs	683sh	684vs	679sh	686s
			672w		674sh	678sh
	676vs					653sh
ν(BHal)	664s	658s-vs	654w-m	650m-s	655m-s	644sh
				624sh	646sh	639m-s
				618vs	631m-s	623w
			623w		611m-s	
s α(CCC) (b_2)		616w-m	614w-m	in 618**	in 611	616w
	609vw	609sh				609sh
ν(BP) ?		603vw			600vw	606m
		598w-m	595vw	in 618**	593vw	601m-s
		580sh	590w		585m	592vw
		578w-m				587w

Tabelle 13 Fortsetzung

	TPÄ·2BCl$_3$*	TPÄ·2PhBCl$_2$	TPÄ·2Ph$_2$BCl	TPÄ·2BBr$_3$	TPÄ·2PhBBr$_2$	TPÄ·2PH$_2$B̄Br
						519s-vs
y X-Sens.(b_1)	503vs	507s-vs	518m-s		509vs	506s
		493s-vs	504m	499vs	486m	495m
	471vs	473w	483m	473sh	472w	482w-m
		458w-m	472m	462s	467w	477w-m
t X-Sens.(a_1)		448vw		448sh	456w	459vw
	443m-s	440vw	440w-m		442w	447vw
	408w-m	409w-m	410w	403m	409w	418w
			398w			400w
w Ø(CC) (a_2)	358vw	360w	364w	349w-m	352vw	366w
					345vw	

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach vw = sehr schwach und sh = Schulter

* Das IR-Spektrum von diesem Addukt wurde freundlicherweise von Herrn H.B. Kuhnhen zur Verfügung gestellt.

** Diese Bande ist sehr breit und bedeckt noch die Fläche bis zu 600 cm^{-1}

4 d) Bor-Kohlenstoff-Schwingungen

Die sehr starken Banden der antisymmetrischen und symmetrischen BC-Valenzschwingungen der Ph_2BX Verbindungen bei 1265-1280 cm^{-1} und 1158-1175 cm^{-1} und die starke Bande für die ν(BC)-Schwingung in $PhBX_2$ bei 1124-1152 cm^{-1} sind nach Anlagerung von PPh_3 oder TPÄ in den IR-Spektren nicht mehr zu beobachten. Es ist anzunehmen, daß sie ebenso wie die B-Hal.-Schwingungen zu niedrigen Frequenzen verschoben werden, wenn das Boratom vom trigonal-planaren Zustand in einen mehr tetraedrisch orientierten übergeht. Aus dem Spektrenvergleich scheint die $\nu_{as}(BC_2)$-Schwingung nun durch Banden bei 1102 und 1095 cm^{-1} charakterisiert zu sein; sie liegt damit in dem Bereich der X-Sens.-Schwingung q. Den symmetrischen BC-Schwingungen wurden die Banden bei 887 bzw. 890 cm^{-1} zugeordnet und ν(BC) der $Ph_3P \cdot PhBX_2$-Addukten Banden bei 1102, 1100 cm^{-1} für X = Cl und 1102, 1096 cm^{-1} für X = Br. Bei den TPÄ-Addukten wurden diesen Schwingungen die gleichen Bereiche zugeordnet.

4 e) Bor-Phosphor-Schwingung

Über die Lage der Absorption der BP-Valenzschwingung der koordinativen Phosphor-Bor-Bindung sind schon einige Untersuchungen publiziert worden[54)55)57)]. Danach wird der ν(BP)-Schwingung in $Ph_3P \cdot BH_3$ eine Bande bei 630 cm^{-1} für ^{10}B und 608 cm^{-1} für ^{11}B zugeordnet[55)]. Demgegenüber nehmen Heitsch und Verkade[57)] bei Boran-Addukten polycyclischer Phosphite ($C_5H_9O_3P$, $C_6H_9O_3P$

und $(CH_3O)_3P$) für die BP-Valenzschwingung Absorptionen im Bereich von 759-870 cm^{-1} an, jenachdem, ob ein BF_3-, BH_3-, BD_3-, B_3H_7- oder BMe_3-Addukt vorliegt. Im Addukt $PJ_3 \cdot BJ_3$ schreiben Finch und Gates[54] eine Absorption bei 566 cm^{-1} der ν(BP)-Schwingung zu.
Bei den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen scheint es sinnvoll, die BP-Valenzschwingung in dem Frequenzbereich 580-611 cm^{-1} zu suchen.

4 f) Vergleich der einzelnen X-Sens.-Schwingungen in den TPÄ- und PPh_3-Boran-Addukten

Bei diesem Vergleich werden nur die X-Sens.-Schwingungen der am Phosphor gebundenen Phenylkerne berücksichtigt. Wie Deacon und Green[2] schon zeigten, sind die Verschiebungen der X-Sens.-Schwingungen q, r, t und y ein Maß für die Koordination, denn die beobachteten Verschiebungen dieser Banden lassen sich nicht nur durch die früher erwähnte Massenveränderung erklären [69].
In Tabelle 14 sind die Frequenzen der vier Schwingungen q, r, t und y für alle vermessenen Addukte angegeben. Auf den ersten Blick fällt die geringe Differenz bei den q-Schwingungen auf, wogegen bei r und t Differenzen bis zu 20 cm^{-1} für r und 47 cm^{-1} für t auftreten. Leider liegt das Maximum bei r und t weder einheitlich an der gleichen Stelle der Schwingungsfolgen, noch scheinen immer alle Banden aufzutreten. Dagegen ist fast immer bei den y-Schwingungen die erste Bande die stärkste und die Folge ist relativ einheitlich.

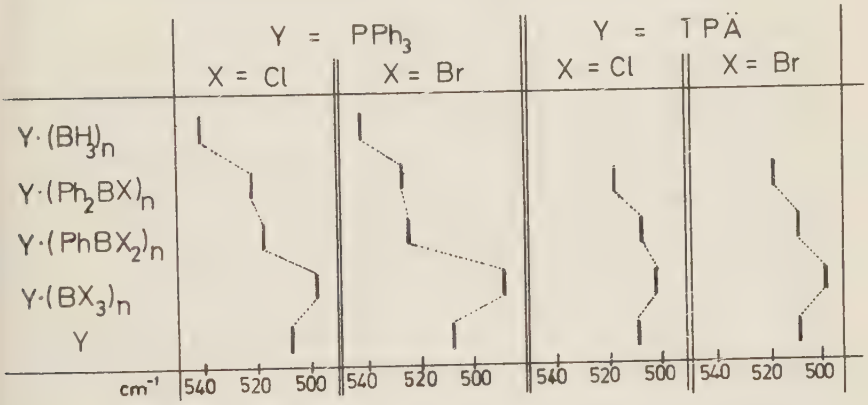
Tabelle 14

Veränderung der X-Sens.-Absorptionen in Abhängigkeit vom addierten Boran

Verbindung	q X-Sens.	r X-Sens.	y X-Sens.	t X-Sens
PPh_3	1086	718	508/496/487	428/417/404
$PPh_3 \cdot BCl_3$	1100	718/710/704	498/496	408
$PPh_3 \cdot BPhCl_2$	1102	714/709	518/511/507/490	450/444/418
$PPh_3 \cdot Ph_2BCl$	1102	711/704	522/508/498/475	451/430/413/388
$PPh_3 \cdot BH_3$	1103	701	542/502/492/473	450/438/426/400
$PPh_3 \cdot BBr_3$	1098	704	487/485	397/391
$PPh_3 \cdot PhBBr_2$	1102	716	524/498/488	437/422
$PPh_3 \cdot Ph_2BBr$	1101	712/704	526/509/499/488	435/431/413
TPÄ	1100	704	508/476/447	400
TPÄ $\cdot 2\ BCl_3$	1101	710/707/703	503/471	443/408
TPÄ $\cdot 2\ PhBCl_2$	1103	712/703	507/493/473/458	448/440/409
TPÄ $\cdot 2\ Ph_2BCl$	1100	703/695	518/504/483/472	440/410/398
TPÄ $\cdot 2\ BBr_3$	1100	712	499/473/462	448/403
TPÄ $\cdot 2\ PhBBr_2$	1100	699	509/486/472/467	456/442/409
TPÄ $\cdot 2\ Ph_2BBr$	1099	713,708,700	519/506/495/482	459/447/418/400

Betrachtet man nur die frequenzhöchsten Werte der y X-Sens.-Schwingungen, so ergibt sich der in Abb. 5 dargestellte Verlauf.

Abbildung 5 Abhängigkeit einiger Phenylschwingungen vom Halogenboran



Bei dieser Betrachtung fällt eine gleichmäßige Verschiebung zu den kleinen Wellenzahlen bei den BX_3-Addukten auf, wobei die Verschiebung bei den Ph_3P-Addukten größer ist als bei jenen des TPÄ's. Weiterhin ist die Verschiebung der Bande beim BBr_3-Addukt größer als bei dem BCl_3-Addukt. Sind außer dem Halogen ein oder zwei Phenylkerne noch an das Bor gebunden, so ist die y-X-Sens.-Bande zu höheren Frequenzen als bei dem entsprechenden Phosphin verschoben und zwar beim $PhBX_2$-Addukt weniger als bei Ph_2BX-Addukt. Auch bei diesen Verbindungen ist die Verschiebung bei den PPh_3-Addukten größer. Diese Befunde zeigen deutlich, daß die Lage von y X-Sens.-Schwingungen nicht nur durch einen Masseneffekt gekennzeichnet ist, da der Unterschied der Masse BCl_3 zu $PhBCl_2$

(117,2 zu 191,9) größer ist als der von BBr_3 zu $PhBBr_2$ (250,6 zu 247,7).

5) IR-Spektren einiger TPÄ-Komplexe der Übergangsmetalle

Es wäre interessant festzustellen, ob bei TPÄ-Komplexen des Co, Rh, Ru und Sn eine ähnliche Verschiebung der X-Sens.-Schwingungen auftritt, wie sie Deacon[1)2)] bei Zn-, Cd- und Hg-Triphenylphosphin-Komplexen fand. Deshalb werden hier hauptsächlich die X-Sens.-Schwingungen der folgenden im Zusammenhang mit anderen Umsetzungen interessierenden Komplexe $(TPÄ)_2CoBr_2$, $(TPÄ)_2CoCl_2$, $(TPÄ)_2CoH$, $(TPÄ)_2Co$, $(TPÄ)_2Co(BPh_2)_2$, $(TPÄ)_2RuCl_2$, $(TPÄ)_2RhH$, $(TPÄ)_2SnBr_4$, $Br_2Co(TPÄ)_4(SnBr_4)_2$ und $Br_2Co(TPÄ)_4(Me_2SnBr_2)_2$ diskutiert, obwohl die Spektren in Tabelle 15 und 16 im gesamten Bereich von 1600-300 cm^{-1} zugeordnet werden. Die Diskussion der ν(CH)-, ν(CC)-, ß(CH)- und γ(CH)-Schwingungen erübrigt sich wegen der Eindeutigkeit der Zuordnung. In Tabelle 16 sind die IR-Spektren der Verbindungen $(TPÄ)SnBr_4$, $Br_2Co(TPÄ)_4(SnBr_4)_2$ und $Br_2Co(TPÄ)_4(Me_2SnBr_2)_2$ angegeben. Beim $(TPÄ)SnBr_4$ handelt es sich um eine oktaedrische Zinnverbindung, wie auch bei den anderen beiden Zinnverbindungen, bei denen die Zentralatome Co und Sn wahrscheinlich durch TPÄ-Brücken verbunden sind, gemäß dem Strukturvorschlag I. Der SnC-Valenzschwingung im $Br_2Co(TPÄ)_4(Me_2SnBr_2)_2$ wurde die Bande bei 545 cm^{-1} und der $\gamma(CH_3)$-Schwingung die Absorption von 817 cm^{-1} zugeordnet. Dies entspricht bisher publizierten Werten für Zinnverbindungen der Koordinationszahl 4 [70-77)]. Die Differenz zwischen den beob-

Tabelle 15

IR-Spektren einiger Co-, Rh- und Ru-TPÄ-Komplexe

Zuordnung	$(TPÄ)_2CoBr_2$	$(TPÄ)_2CoCl_2$	$(TPÄ)_2CoH$	$(TPÄ)_2CoH$	$(TPÄ)_2Co(BPh_2)_2$	$(TPÄ)_2RuCl_2$*	$(TPÄ)_2RhH$**
k_B $\nu(CC)(a_1)$					1600w-m		
l_B $\nu(CC)(b_2)$							
k_P $\nu(CC)(a_1)$	1589w	1586w	1579w-m	1592vw	1588w	1582vw	1582w-m
l_P $\nu(CC)(b_2)$	1575w	1573w-m	1564sh		1577w		1570w
$^{10}B?$ m_B $\nu(CC)(a_1)$					1496sh		
					1487sh		
$^{11}B?$		1487s				1480w-m	
m_P $\nu(CC)(a_1)$	1486m	1480sh	1476m-s	1488w-m	1482s	1470sh	1478s
$^{10}B?$ n_B $\nu(CC)(b_2)$					1451vs		
$^{11}B?$		1437vs	1431sh	1443s	1437vs	1428s	
n_P $\nu(CC)(b_2)$	1440s-vs	1428sh	1427vs	1441sh	1423s	1417sh	1433vs
				1428w-m			1416sh
2 ν (A_1)		1409w	1403vw		1413sh		1407w
w+b ?	1380vw			1391vw	1368w		
o $\nu(CC)(b_2)$	1330vw	1338w		1346w	1347w		
w+i (B_2) ?	1310w	1315w	1302w	1314w	1308w	1310vw	1304w-m
e $\beta(CH)(b_2)$	1260w	1275vw	1265w	1278vw	1278m	1270vw	1265vw
ν_{as} (BC)					1261m		
w+g ?(A_1)		1246vw			1242s	1212vw	1230vw
a $\beta(CH)(a_1)$ {	1188w	1193sh	1181w	1192vs	1196w	1188w	
		1187w-m	1174sh	1182vs	1177w-m		1184vw

Tabelle 15 Fortsetzung

Zuordnung	$(TPÄ)_2CoBr_2$	$(TPÄ)_2CoCl_2$	$(TPÄ)_2CoH$	$(TPÄ)_2Co$	$(TPÄ)_2Co(BPh_2)_2$	$(TPÄ)_2RuCl_2$*	$(TPÄ)_2RhH$**
c ß(CH)(b_2)	1162w	1162w-m	1159sh		1165m	1153w	1178w
					1144m		1154vw
ν_s (BC)					1113m		
r+t ?(A_1)	1128sh	1125sh	1117w	1129s			
w+v ?(B_1)		1112sh		1112sh			
q X-Sens(a_1)	1106w	1103s	1094w-m	1108w-m		1096m	1096s
	1198w	1092s	1084w-m	1094w	1094m-s	1090m-s	
d ß(CH)(b_2)	1070w	1073w	1066vw	1077w-m	1068m	1070sh	
		1028w-m	1060w		1030w-m		1046w
b ß(CH)(b_1)	1030w-m	1025sh	1020w-m	1034w-m	1020w	1023w	1025w-m
p-ring (a_1)	1002w-m	998m	998w	1004w-m	1000m	996w	1000w-m
j γ(CH)(b_1)	968vw	982vw	980vw		972w	980vw	
h γ(CH)(a_2)			957vw	933w	958m		
i γ(CH)(b_1)	912w	916w	913vw		918w	913vw	
e-w ?(B_2)			896vw-w		908w		
m-s ?(B_1)	882w		870w-m	891w	876w	870m	878w-m
		854sh			870m		864sh
g γ(CH)(a_2)	853w	848w-m	863m		850vw		
2 t ?		838sh	840w		820vw		
2 w ? (A_1)	815w		805s				808m
		800vw	803s		804w	800m	800sh
f+x ? (A_1)		774w		794w	785w		

Tabelle 15 Fortsetzung

Zuordnung	$(TPÄ)_2CoBr_2$	$(TPÄ)_2CoCl_2$	$(TPÄ)_2CoH$	$(TPÄ)_2Co$	$(TPÄ)_2Co(BPh_2)_2$	$(TPÄ)_2RuCl_2$*	$(TPÄ)_2RhH$**
	761sh	761w	762w	772m	758m-s	758sh	744s
	756sh	751sh	750sh	763m	750sh	750sh	738s
f γ(CH)(b_1)	747m-s	746sh	746w-m	752s	748sh	738vs	
	734m-s	739s	737s	738vs	741s		
r X-Sens.(a_1)	714sh	722s	719sh	718w	sehr breit		
	704sh	713s	703sh	703vs	708vs	708sh?	712sh
v $\emptyset$(CC)(b_1)	700vs	700sh	696s-vs		690s	688vs	694vs
	680vw	696vs	691vs	788sh	681vs		672s-vs
		689sh					
b-w ?		685sh	671w				
$\delta(BC_2)$?					666sh		
					660sh		
x+y ?(B_1)			647w			659m	657sh
oder s			641sh		627w-m		646m
s α(CCC)(b_2)	667vw	663sh	625w-m	584m	621w-m	638m	628w
	620w	614w	614w	sehr breit	582m	615w	614w
			592w		572m		605vw
	537s	528vs	529m-s	541vs	537s-vs	525s	530s-vs
	520m	516vs	522s-vs	521s	517s	504s	529s
y X-Sens.(b_1)	512sh	488sh	513sh	513sh	492w-m	487m	512s
	480m	478s	510s	484w-m	482m		503s
		459w	494m-s				488s

Tabelle 15 Fortsetzung

Zuordnung	$(TPÄ)_2CoBr_2$	$(TPÄ)_2CoCl_2$	$(TPÄ)_2CoH$	$(TPÄ)_2Co$	$(TPÄ)_2Co(BPh_2)_2$	$(TPÄ)_2RuCl_2$*	$(TPÄ)_2RhH$**
			459vw				
t X-Sens(a_1)	448w	439w-m	450vw	450vw	450w	440m	434w
	425w	418m	432w	420w	438sh	418w-m	420w
		410w	421w	403sh	430w	415sh	408w
w Ø(CC)(a_2)	388w	387w-m	398w		390w	370w	
			390vw		386w		
u X-Sens (a_1)?				348	357	345w	
	315w		320	312		320w	

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach und vw = sehr schwach und sh = Schulter

* Das IR-Spektrum von $(TPÄ)_2RuCl_2$ wurde freundlicherweise von Herrn H. B. Kuhnhen zur Verfügung gestellt.

** Dieses IR-Spektrum wurde freundlicherweise von Herrn K. F. Krebs zur Verfügung gestellt.

Tabelle 16

IR-Spektren einiger Zinnhalogenid-TPÄ-Addukte

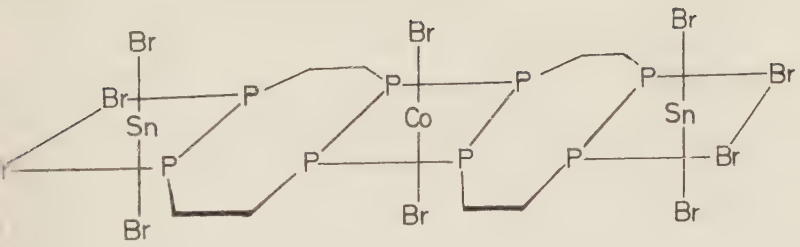
Zuordnung	$Br_2Co(TP\ddot{A})_4(Me_2SnBr_2)_2$	$Br_2Co(TP\ddot{A})_4(SnBr_4)_2$	$(TP\ddot{A})SnBr_4$
k ν(CC) (a_1)	1583w	1584w	1586w
l ν(CC) (b_2)	1569w	1561w	1573w
m ν(CC) (a_1)	1482m	1483m	1491sh
	1476m		1484m
			1479sh
n ν(CC) (b_2)	1436vs	1437vs	1438vs
	1431vs	1432vs	
w+b ?	1410vw	1413vw	1414w
2 v ?	1399vw	1399vw	
o ν(CC) (b_2)	1332vw	1332vw	1338w
w+c ?	1307w	1309w-m	1308w
e ß(CH) (b_2)	1271vw	1275vw	1271vw
	1235vw	1233vw	
a ß(CH) (a_1)	1192w	1192sh	
	1185w	1187w-m	1189w
c ß(CH) (b_2)	1158w-m	1160w	1162w
	1126m		1122w-m
	1115sh	1109sh	
q X-Sens. (a_1)	1091s	1093s	1097m
d ß(CH) (b_2)	1068sh	1072sh	1070w
	1050sh	1053sh	
b ß(CH) (a_1)	1023w	1026w	1027w-m
p-ring (a_1)	995w-m	996m	1000m
j γ(CH) (b_1)	969vw	969vw	972vw
i γ(CH) (a_2)	913vw	911vw	920vw
m-s ?	878w		
g γ(CH) (a_2)	850vw	850w	860w-m
e-w ?	842w	839vw	830w
$\gamma(CH_3)$	817m		
f+x ?	798vw	802sh	796vw
f γ(CH) (b_1)	751sh	773w-m	
	742sh	753sh	752sh
	736vs	745m-s	745s
	723sh	737vs	741s

Tabelle 16 Fortsetzung

Zuordnung	$Br_2Co(TPÄ)_4(Me_2SnBr_2)_2$	$Br_2Co(TPÄ)_4(SnBr_4)_2$	$(TPÄ)SnBr_4$
r X-Sens (a_1)		714m-s	711s
	706s	705sh	
v ϕ(CC) (b_1)	692sh	693vs	699vs
	687vs	686vs	684vs
	672sh	675sh	672sh
	665sh	666sh	668sh
s α(CCC)(b_2)	650m	657m	
	613w	614w	620vw
ν(SnC)	545m		
y X-Sens.(b_1)	526vs	529vs	520m-s
	504s	517s	510m
	491m	484sh	492sh
	479m	478m-s	483w-m
	471sh		
t X-Sens.(a_1)		451w	450w
	445vw	431vw	
	424w	420w	413w
	418w	411vw	
w ϕ(CC) (a_2)	379w	384w	

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach
vw = sehr schwach und sh = Schulter

Strukturvorschlag I:



(I)

achteten und den beschriebenen Werten dürfte der Änderung der Koordinationszahl zuzuschreiben sein, wie schon bei Bipyridyl- und Phenanthrolin-Addukten berichtet wurde [75].

Wie bei den TPÄ-Boran-Addukten liegen die q X-Sens.-Schwingungen bei den TPÄ-Komplexen praktisch an derselben Stelle wie beim freien TPÄ (1106-1098 cm^{-1}).

Auch die Lage der r-Schwingungen des TPÄ wird durch Komplexbildung kaum verändert. Dagegen streuen die Frequenzen der y- und t-X-Sens.-Absorptionen stark; allerdings können in diesem Fall die t-Schwingungen nicht genau zugeordnet werden, da die Banden recht schwach sind und in der Aufspaltung stark variieren. Beim TPÄ ist in dem Bereich nur eine Schwingung bei 400 cm^{-1} zu finden, wogegen beim $Br_2Co(TPÄ)_4(Me_2SnBr_2)_2$ Banden bei 451, 431, 420 und 411 cm^{-1} auftauchen.

Die besten Aussagen erhält man beim Betrachten der y X-Sens.-Schwingung und zwar der Bande höchster Frequenz, die fast immer auch die stärkste Bande ist. Diese

Tabelle 17

X-Sens.-Absorptionen einiger TPÄ-Komplexe in cm^{-1}

	$(TPÄ)_2CoBr_2$	$(TPÄ)_2CoCl_2$	$(TPÄ)_2CoH$	$(TPÄ)_2Co$	$(TPÄ)_2Co(BPh_2)_2$	$(TPÄ)_2RuCl_2$	$(TPÄ)_2RhH$	$(TPÄ)SnBr_4$	$Br_2Co(TPÄ)_4(SnBr_4)_2$	$Br_2Co(TPÄ)_4(Me_2SnBr_2)_2$	TPÄ
q	1106	1103	1094	1108	1094	1096	1096	1097	1093	1091	1100
X-Sens	1098	1092	1084	1094		1090					
r	714	722	719	718	708	708	712	711	714	706	704
X-Sens	704	713	703	703					705		
y	537	528	529	541	537	525	530	527	529	526	508
X-Sens	520	516	521	521	517	504	529	520	517	504	576
	512	488	512	513	492	487	512	510	484	491	447
	80	478	496	484	482		503	492	478	497	
		459	483				488	483		471	
t	448	439	450	450	450	440	434	450	451	445	
X-Sens	425	418	432	420	438	418	420	413	431	424	
		410	421	403	430	415	408		420	418	400
									411		

Absorption liegt für TPÄ bei 508 cm^{-1} und verschiebt sich im Extremfall bis auf 541 cm^{-1} beim $(TPÄ)_2Co$ (siehe Tabelle 17). In den Komplexen $(TPÄ)_2CoH$, $(TPÄ)_2CoCl_2$, $(TPÄ)_2RuCl_2$ und $(TPÄ)_2RhH$ liegt diese Bande nahezu konstant bei 528-530 cm^{-1}, wogegen sich die Absorption für $(TPÄ)_2CoBr_2$ und $(TPÄ)_2Co(BPh_2)_2$ bei 537 cm^{-1} findet. Diese Verschiebungen deuten hauptsächlich auf einen Masseneffekt hin.

Bei den Zinn-TPÄ-Komplexen liegt diese Bande für alle drei Verbindungen im Bereich von 526-529 cm^{-1}, nur daß bei $SnBr_4 \cdot TPÄ$ diese Bande schwacher bis mittelstarker Intensität ist, wogegen sie bei den übrigen Verbindungen sehr stark ist.

6) Experimentelles

Diphenylborbromid und Phenylbordibromid wurden aus Zinntetraphenyl und BBr_3 dargestellt (Ph_2BBr: Kp_{13} 154-156°C, $PhBBr_2$: Kp_{13} 85-87°C) [78].

Diphenylborchlorid und Phenylbordichlorid wurden aus Zinntetraphenyl und BCl_3 (42,5 mMol zu 30 mMol) in siedendem Dekalin dargestellt (Ph_2BCl: Kp_{10} 133-135°C, $PhBCl_2$: Kp_{10} 64-66°C) [78].

Tetraphenyldiphosphinoäthan wurde aus Li-Folie, Triphenylphosphin und 1,2-Dichloräthan unter Stickstoff dargestellt (Fp.: 138-139°C) [79].

$(TPÄ)_2CoBr_2$ und $(TPÄ)_2CoCl_2$ wurden aus wasserfreiem Kobaltbromid bzw. Kobaltchlorid und TPÄ in THF dargestellt ($(TPÄ)_2CoBr_2$: Zers. ab 125°C, $(TPÄ)_2CoCl_2$: Zers. ab 120°C) [80-82]

$(TPÄ)_2CoH$ läßt sich durch Reduktion von $(TPÄ)_2CoBr_2$ mit $HAl(n\text{-}Butyl)_2$ (Siehe Kapitel I,2) und $(TPÄ)_2Co$ durch Reduktion mit methanolischer KOH darstellen (Fp.: 227-230°C). Die genaue Beschreibung ist bei [38)80)84)] zu finden.

Die Darstellung von $(TPÄ)_2Co(BPh_2)_2$ wird auf Seite 26 beschrieben (vgl. [79)85)]).

Darstellung der PPh_3- und TPÄ-Addukte

Die Darstellung der Addukte wird an dem Beispiel von PPh_3 mit Ph_2BBr beschrieben: 1,31 g (5,0 mMol) PPh_3 werden in 50 ml Benzol gelöst und mit 0,65 ml (5,0 mMol) Ph_2BBr versetzt. Nach zweistündigem Rühren wird der Niederschlag des Adduktes abgefrittet, aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert und im Ö.V. getrocknet.

Ausbeute: 2,2 g (87% d.Th.) $Ph_3P{\cdot}BPh_2Br$.

Die TPÄ-Addukte wurden ebenso wie die PPh_3-Addukte dargestellt, nur daß auf 1 Mol TPÄ 2 Mol Borkomponente eingesetzt wurden (Fp. und Analysen siehe Tabelle 18).

Darstellung von $SnBr_4{\cdot}TPÄ$

4,38 g (10 mMol) $SnBr_4$ reagieren mit 3,98 g (10 mMol) TPÄ in 100 ml Benzol spontan zu hellgelbem, unlöslichen $SnBr_4{\cdot}TPÄ$, das nach 10-minütigem Rühren abgetrennt und

Tabelle 18

Zusammenstellung der Analysenergebnisse und Schmelzpunkte von Triphenylphosphin- und Tetraphenyldiphosphinoäthan-borhalogeniden

			Bor		Brom		Chlor		Fp in °C
Verbindung		MG	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	
$PPh_3 \cdot PhBCl_2$	$C_{24}H_{20}BCl_2P$	421,12	2,43%	2,57%	-	-	16,91%	16,83%	158-166
$PPh_3 \cdot Ph_2BCl$	$C_{30}H_{25}BClP$	462,78	2,31%	2,34%	-	-	7,48%	7,66%	162-168
$PPh_3 \cdot PhBBr_2$	$C_{24}H_{20}BBr_2P$	510,04	1,98%	2,12%	31,12%	31,35%	-	-	165-180
$PPh_3 \cdot Ph_2BBr$	$C_{30}H_{25}BBrP$	507,23	2,02%	2,14%	15,64%	15,77%	-	-	175-183
$TPÄ \cdot 2PhBCl_2$	$C_{38}H_{34}B_2Cl_4P_2$	716,10	2,97%	3,03%	-	-	19,89%	19,82%	235-240
$TPÄ \cdot 2PH_2BCl$	$C_{50}H_{44}B_2Cl_2P_2$	799,42	2,63%	2,71%	-	-	8,71%	8,88%	238-243
$TPÄ \cdot 2BBr_3$	$C_{26}H_{24}B_2Br_6P_2$	899,56	2,12%	2,41%	53,89%	53,29%	-	-	268-272
$TPÄ \cdot 2PhBBr_2$	$C_{38}H_{34}B_2Br_4P_2$	893,94	2,21%	2,42%	36,24%	35,79%	-	-	245-249
$TPÄ \cdot 2Ph_2BBr$	$C_{50}H_{24}B_2Br_2P_2$	888,32	2,27%	2,44%	18,26%	17,99%	-	-	243-250

im Ö.V. getrocknet wird.
Ausbeute: 8,1 g (96,9% d.Th.) $SnBr_4 \cdot TPÄ$
Fp.: Zersetzung ab 190°C
Analyse: $C_{26}H_{24}Br_4P_2Sn$ (836,78)
Br: 52,4 mg 10,17 ml 0,0248 n $AgNO_3$ 38,43% 38,29%

$Br_2Co(TPÄ)_4(SnBr_4)_2$ und $Br_2Co(TPÄ)_4(Me_2SnBr_2)_2$
Diese beiden Verbindungen wurden auf zwei voneinander unabhängigen Wegen dargestellt. Einmal wurden sie als Nebenprodukte bei der Reaktion $(TPÄ)_2Co(BBr_2)_2$ mit $SnBr_4$ bzw. Me_2SnBr_2 erhalten[79], beim anderen Mal aus $(TPÄ)_2CoBr_2$, TPÄ und der entsprechenden Zinnkomponente, wie es im folgenden für das $SnBr_4$-Addukt beschrieben wird:
6,5 g (7 mMol) $(TPÄ)_2CoBr_2$ werden mit 5,6 g (14 mMol) TPÄ und 5,3 g (7 mMol) $SnBr_4 \cdot 2$ TPÄ in 120 ml siedendem Benzol umgesetzt. Nach 24 Stunden hat sich die grüne Farbe des Niederschlages in eine rotbraune umgewandelt. Der Niederschlag wurde abgefrittet, aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.
1) Ausbeute: 12,3 g (65,3% d.Th.) $Br_2Co(TPÄ)_4(SnBr_4)_2$
Fp.: 145-150°C unter Zersetzung
Analysen: $C_{104}H_{96}CoBr_{10}P_8Sn_2$ (2689,17)
C: 41,9 % 46,4 %
H: 3,49% 3,57%
Br: 86,4 mg 4,64 ml 0,070 n $AgNO_3$ 30,0% 29,8%
2) Für $Br_2Co(TPÄ)_4(Me_2SnBr_2)_2$:
Ausbeute: 9,8 g (58,8% d.Th.)
Fp.: 140-148°C unter Zersetzung
Analysen: $C_{108}H_{108}CoBr_6P_8Sn_2$ (2429,65)
C: 60,99% 54,31%
H: 4,82% 4,56%
Br: 79,1 mg 2,78 ml 0,070 n $AgNO_3$ 19,69% 20,12%

IR-Spektren:
Die IR-Spektren der Verbindungen wurden in Nujol oder als KBr-Preßlinge mit einem Perkin Elmer 225 IR-Gitter-Spektrometer aufgenommen.

Literaturverzeichnis

1) G.B. Deacon, Spectrochim. Acta, 24A, 1921 (1968).
2) G.B. Deacon und J.H.S. Green, Spectrochim. Acta, 24A, 847 (1968).
3) J. Goubeau und G. Wenzel, Z.Phys.Chem., 45, 31 (1965).
4) W. Abel, R.A.N. McLean und I.N. Sabherwal, J.Chem.Soc., 1969, 133.
5) A.I. Carty, Can.J.Chem., 45, 3187 (1967).
6) G.E. Coates und C. Parkin, J.Chem.Soc., 1963, 421.
7) G. Costa, A.Camus, N. Marsich und L. Gatti, J.Organometal. Chem., 8, 339 (1967).
8) G.B. Deacon und J.H. S. Green, Chem. Comm., 629 (1966).
9) D.H. Brown, A. Mohammed und D.W.A. Sharp, Spectrochim. Acta, 21, 659 (1965).
10) G.B. Deacon und J.H.S. Green, Chem. Ind., 1031 (1965).
11) G.B. Deacon und R.A. Jones, Austr. J. Chem.,16,499 (1963).
12) G.B. Deacon, R.A. Jones und P.E. Rogasch, Austr. J. Chem., 16, 360 (1963).
13) W.R. Cullen, G.B. Deacon und J.H.S. Green, Can.J.Chem. 44, 717 (1966).
14) L.A. Harrah, M.T. Ryan und C. Tamborsky, Spectrochim. Acta, 18, 21 (1962).
15) D.H. Whiffen, J. Chem.Soc., 1350 (1956).
16) A.R, Katrizky und J.M. Lagowsky, J. Chem. Soc., 4155 (1958).
17) G.B. Deacon und R.S. Nyholm, J.Chem.Soc., 6107 (1965).
18) K.A. Jensen und P.H. Nielsen, Acta Chem. Scand.,17, 1875 (1963).
19) E. Steger und K. Stopperka, Chem. Ber., 96, 3023 (1961).
20) E.W. Abel, W. Gerrard und M.F. Lappert, J.Chem.Soc., 3833 (1957).
21) F.K. Butcher, W. Gerrard, M. Howaith, E.F. Mooney und H.A. Willis, Spectrochim. Acta, 19, 905 (1963).
22) J.C. Lockhart, Spectrochim. Acta, 24A, 1205 (1968).
23) J.C. Lockhart, J. Chem.Soc., 1197 (1962).
24) J.C. Lockhart, J. Chem. Soc., A, 1552 (1966).
25) D.F. Shriver, J.F. Jackowitz und M.J. Biallas Spectrochim. Acta, 24A, 1469 (1968).

26) L.D. Bass, L. Lynds, T. Wolfram und R.E. De Wames, J.Chem.Phys., 40, 3611 (1964).
27) B. de Mandirola, O. und J.F. Westerkamp, Spectrochim. Acta, 21, 1101 (1965).
28) C.W.F.T. Pistorius, J.Chem.Phys., 29, 1174 (1958).
29) L. Lynds, Spectrochim. Acta, 22, 2123 (1966).
30) H.T. Baechle und H.J. Becher, Spectrochim. Acta, 21, 579 (1965).
31) A.J. Banister, N.N. Greenwood, B.J. Stangham und J. Walker, J.Chem.Soc., 995 (1964).
32) H.J. Becher und H.T. Baechle, Z. Phys. Chem. Frankfurt, 48, 359 (1966).
33) H.J. Becher, Spectrochim. Acta, 19, 575 (1963).
34) J. Goubeau, D.E. Richter und H.J. Becher, Z. anorg. allg. Chem., 278, 12 (1955).
35) W.J. Lehmann, T.P. Onak und I. Shapiro, J.Chem.Phys. 30, 1219 (1959).
36) K. Shimizu und H. Shingu, Spectrochim. Acta, 22, 1999 (1966).
37) T. Wentink,Jr. und V.H. Tiensun, J.Chem.Phys., 40 3611 (1964).
38) J. Goubeau, M. Raatz und H.J. Becher, Z. Anorg. allg. Chem., 275, 161 (1954).
39) H. Hees und H. Kriegsmann, Spectrochim. Acta, 24A, 2121 (1968).
40) R.L. Amster und R.C. Taylor, Spectrochim. Acta, 20, 1487 (1964).
41) D.R. Martin, Chem. Rev., 34, 461 (1944).
42) W. Gerrard und M.F. Lappert, Chem. Rev., 58 1081 (1958).
43) D.T. Hurd und R.C. Osthoff, Inorg. Synth., Vol.5, McGraw-Hill, New York (1957).
44) R.C. Osthoff, C.A. Brown und T.H. Clarke, J. Am. Chem. Soc., 73, 4045 (1951).
45) A.F. Armington, I.R. Weiner und G.H. Montes, Inorg. Chem., 5, 483 (1966).
46) A.B. Burg, J. Inorg. Nucl. Chem., 11, 258 (1959).
47) A.B. Burg und G.Brendel, J. Am.Chem.Soc., 80, 3198 (1958).

48) D.A. Chopard und R.F. Hudson, J.Inorg.Nucl.Chem., 25, 801 (1963).
49) G.E. Coates und J.G. Livingstone, J.Chem.Soc., 1000 (1961).
50) A.H. Cowley und S.T. Cohen, Inorg.Chem., 4, 1200 (1965).
51) J.E. Drake und J. Simpson, Inorg.Nucl.Chem.Lettr., 3, 87 (1967).
52) J.E. Drake und J. Simpson, Inorg.Chem.,6,1984 (1967).
53) J.E. Drake und J. Simpson, J.Chem.Soc., 974 (1968).
54) A. Finch, P.N. Gates und D. Steele, J.Chem.Soc.,(A) 896 (1966).
55) M.A. Frisch, H.G. Heal, H. Mackle und I.O. Madden, J.Chem.Soc., 899 (1965).
56) E.L. Gamble und P. Gilmont, J.Am.Chem.Soc., 62, 717 (1940).
57) Heitsch und Verkade, Inorg.Chem., 1, 863 (1962).
58) R.R. Holmes, J.Inorg.Nucl.Chem., 12, 266 (1960).
59) R.C. Taylor und T.C. Bissot, J.Chem.Phys., 25, 780 (1956).
60) E. Wiberg und K. Schuster, Z.Anorg.Chem., 213, 94 (1933).
61) K.F. Krebs, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1967.
62) H.B. Kuhnhen, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1967.
63) R.H. Biddulph, M.P. Brown, R.C. Cass, R. Long und H.B. Silver, J.Chem.Soc., 1822 (1961).
64) A.B. Burg und Wagner, J.Am.Chem.Soc., 75, 3872 (1953).
65) P.G. Davies, Goldstein und Willis, Inorg.Nucl.Chem.Lettr., 3, 249 (1967).
66) Greenwood und Wade, J.Chem.Soc., 1130 (1960).
67) A.R. Katrizky, J.Chem.Soc., 2049 (1959).
68) R.L. Letzinger, J.Am.Chem.Soc., 77, 2491 (1955).
69) F.A. Cotton, R.D. Barnes und E. Bannister, J.Chem.Soc., 2179 (1960).
70) I.R. Beattie und G.P. McQuillan, J.Chem.Soc., 1519 (1963).
71) W.F. Edgell und C.H. Ward, J.Mol.Spectry, 8, 343 (1962).
72) W.F. Edgell und C.H. Ward, J.Am.Chem.Soc., 77, 6486 (1955).
73) H. Kriegsmann und S. Pischtschan, Z.Anorg.Allgem.Chem., 308, 212 (1961).

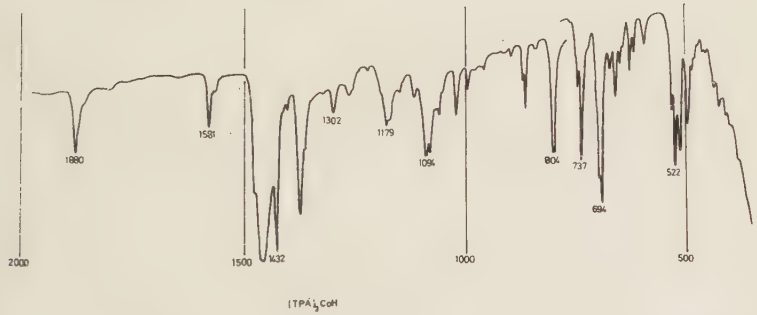
74) R.J.H. Clark und C.S. Williams, Spectrochim.Acta, 21, 1861 (1965).
75) R.J.H. Clark, A.G. Davies und R.J. Puddephatt, J.Chem. Soc., A, 1828 (1968).
76) H. Kriegsmann, H. Hoffmann und H. Geissler, Z.Anorg. Allgem.Chem., 359, 58 (1968).
77) H. Kimmel und C.R. Dillard, Spectrochim. Acta, 24A, 909 (1968).
78) H. Nöth und H. Vahrenkamp, J.Organometal.Chem., 11, 399 (1968).
79) H. Schäfer, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1968
80) J. Chatt, F.A. Hart und D.T. Rosevear, J.Chem.Soc., 5504 (1961).
81) J. Chatt und H.G. Hayter, J.Chem.Soc., 2605 (1961).
82) J. Chatt und F.A. Hart, J.Chem.Soc. 1378 (1960).
83) A. Sacco und M. Rossi, Chem.Comm., 602 (1965).
84) F. Zingales, F. Canziani und A. Chiesa, Inorg.Chem., 2, 1303 (1963).
85) G. Schmid und H. Nöth, Chem.Ber., 100, 2899 (1967).

Kapitel VII

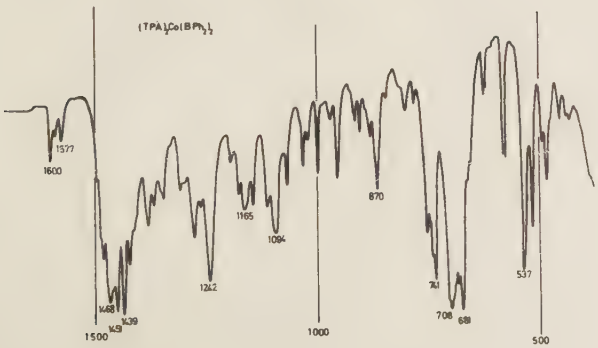
Abbildungen einiger IR-Spektren zu Kapitel I - VI

Zu Kapitel I

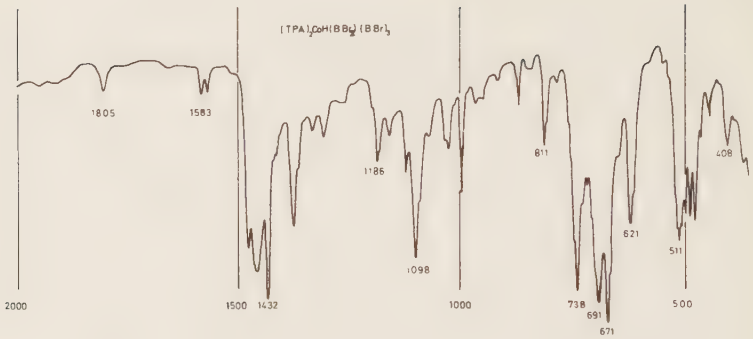
1) $(TP\ddot{A})_2CoH$
in Nujol , KBr-Platten



2) $(TP\ddot{A})_2Co(BPh_2)_2$
in Nujol , KBr-Platten

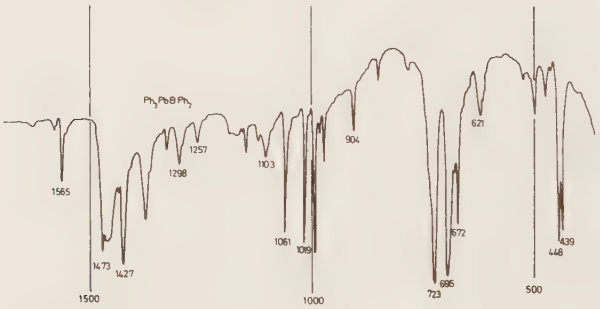


3) $(TP\ddot{A})_2CoH(BBr_2)(BBr_3)$
in Nujol , KBr-Platten

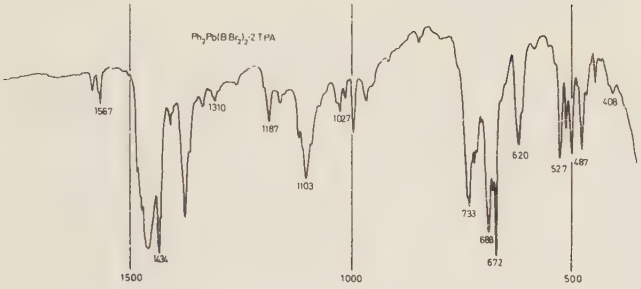


Zu Kapitel II

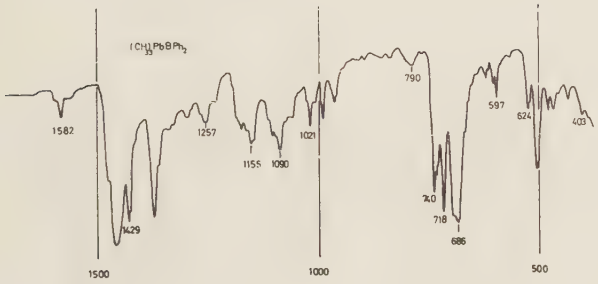
4) Ph_3PbBPh_2
in Nujol , KBr-Platten



5) $Ph_2Pb(BBr_2)_2 \cdot 2TP\ddot{A}$
in Nujol , KBr-Platten

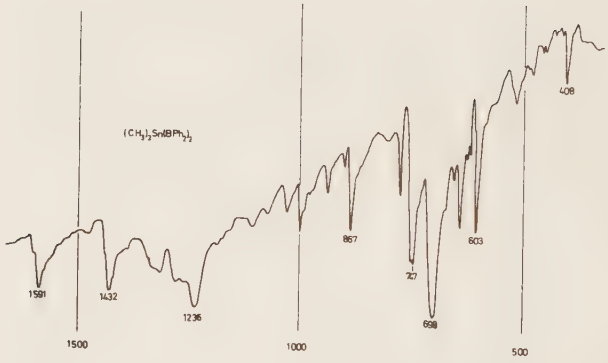


6) Me_3PbBPh_2
in Nujol , KBr-Platten

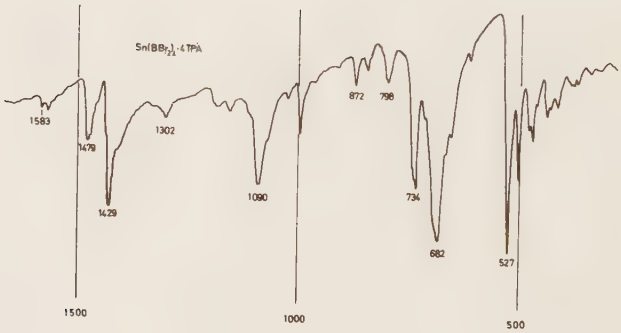


Zu Kapitel III

7) $Me_2Sn(BPh_2)_2$
KBr-Preßling

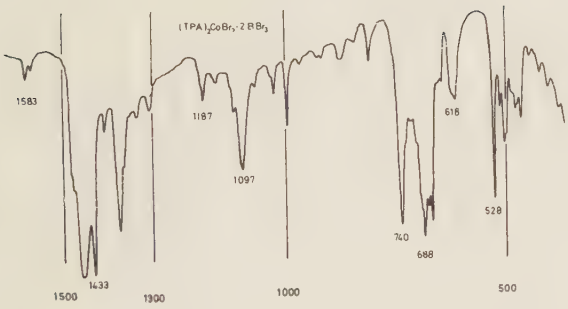


8) $Sn(BBr_2)_4 \cdot 4TPÄ$
KBr-Preßling

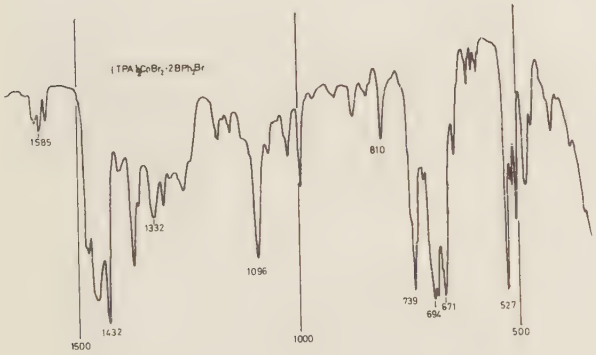


Zu Kapitel IV

9) $(TP\ddot{A})_2CoBr_2 \cdot 2BBr_3$
in Nujol , KBr-Platten

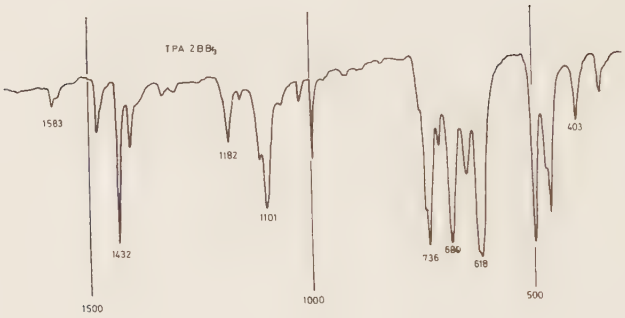


10) $(TP\ddot{A})_2CoBr_2 \cdot 2BPh_2Br$
in Nujol , KBr-Platten

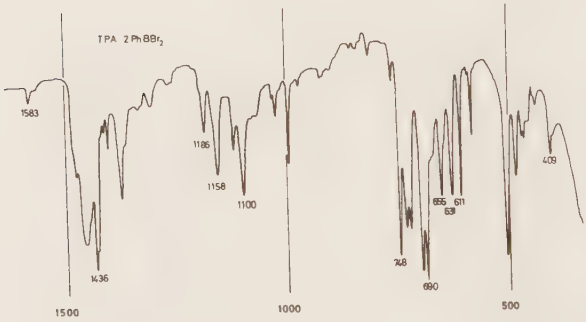


Zu Kapitel VI

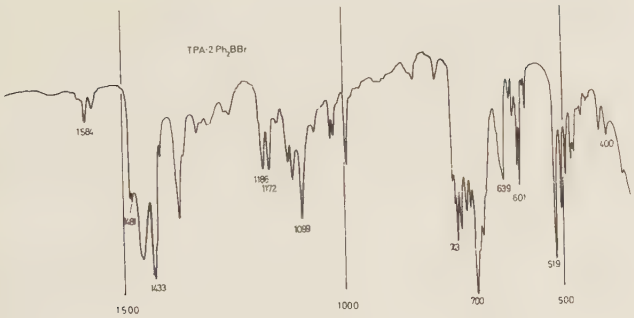
11) TPÄ· $2BBr_3$
in Nujol , KBr-Platten



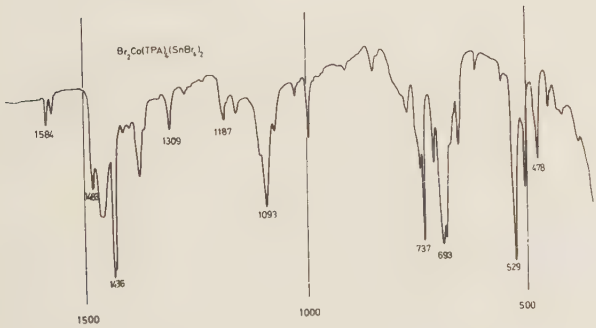
12) TPÄ· $2PhBBr_2$
in Nujol , KBr-Platten



13) TPÄ· $2Ph_2BBr$
in Nujol , KBr-Platten



14) $Br_2Co(TPÄ)_4(SnBr_4)_2$
in Nujol , KBr-Platten



Lebenslauf

Am 24.4.1942 wurde ich in Königsberg/Pr. als Sohn des Regierungsrates Dr. Theodor Schäfer, Psychologe, gefallen am 26.2.1946, und dessen Ehefrau Magda Schäfer, geb. Düsedau geboren. Im

April 1944 erfolgte die Evakuierung nach Westpreußen, und anschließend waren wir auf der Flucht bis zum

Febr. 1946 , wo wir in Trittau, Kreis Stormarn, Schleswig-Holstein eine vorläufige Heimat fanden.

Im Dez. 1949 zogen wir nach Essen um, wo ich bis zum Herbst 1951 eine Volksschule besuchte. Ab

April 1952 besuchte ich die freie Waldorfschule in Wuppertal, bis wir, meine Mutter, meine drei Geschwister und ich, im

Juni 1953 nach Kassel umzogen, wo ich die freie Waldorfschule bis zum Abitur, das ich am

15.3.1962 ablegte, besuchte. Im darauffolgenden Monat,

April 1962 , sind wir nach Wehrda bei Marburg/Lahn umgezogen. Seit dem Sommersemester

1962 studierte ich an der Universität Marburg Chemie, wo ich am

29.10.1964 das Vordiplom und am

15. 5.1968 das Hauptdiplom ablegte. Am

7.6.1968 heiratete ich die Psychologiestudentin Gisela Müller.

Die Diplom- und Doktorarbeit fertigte ich im Institut für anorganische Chemie in Marburg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Nöth an.